

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 21 December 2000 (21.12.00)	
International application No.: PCT/EP00/05523	Applicant's or agent's file reference: L 1479 PCT
International filing date: 15 June 2000 (15.06.00)	Priority date: 16 June 1999 (16.06.99)
Applicant: LINDNER, Wolfgang	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
10 August 2000 (10.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



# VERTRAG ÜBER

# INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>L 1479 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP00/05523</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/06/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>16/06/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C08J11/08</b>		
Anmelder <b>LINDNER, Wolfgang</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>10/08/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>04.10.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Ehrenreich, W</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8675 



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-18                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-47                      ursprüngliche Fassung

**Zeichnungen, Blätter:**

1/5-5/5                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05523

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-39
	Nein: Ansprüche	40-47
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-39
	Nein: Ansprüche	40-47
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-47
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt





## **Punkt V**

Im Hinblick auf den im Internationalen Recherchebericht zitierten Stand der Technik wird das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-39 als neu und erfinderisch angesehen. In keinem der Dokumente wird beschrieben oder nahegelegt, daß Kunststoffgemische aus Lösungen durch fraktionierte Fällung unter Einwirkung von Scherkräften weitgehend sortenrein getrennt werden können. Für den Gegenstand der Ansprüche 1-39 sind daher die Bedingungen der Art. 33(2) und 33(3) PCT erfüllt.

Erhebliche Bedenken bestehen jedoch bezüglich der Neuheit der Produkte gemäß den Ansprüchen 40-47, die nach dem Verfahren der vorangegangenen Ansprüche hergestellt worden sind. Zum einen sind die beanspruchten Verfahrensmaßnahmen an den fertigen Produkten nicht mehr ohne weiteres herstellbar, und zum anderen stellen die Produkte übliche Kunststoffmischungen dar, die z.B. auch gemäß dem Dokument US-A 5 198 471 hergestellt werden können. Die Bedingungen des Art. 33(2) PCT sind daher für die Ansprüche 40-47 nicht erfüllt.

Aufgrund mangelnder Neuheit kann die erfinderische Tätigkeit der Produkte gemäß den Ansprüchen 40-47 nicht anerkannt werden (Art. 33(3)).

## **Punkt VIII**

Die Ansprüche 40 und 41 sind unklar (Art. 6 PCT), da in ihnen der Polymertyp nicht definiert ist.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

9

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference L 1479 PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05523	International filing date (day/month/year) 15 June 2000 (15.06.00)	Priority date (day/month/year) 16 June 1999 (16.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J11/08		
Applicant DER GRÜNE PUNKT-DUALES SYSTEM DEUTSCHLAND AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 August 2000 (10.08.00)	Date of completion of this report 04 October 2001 (04.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



**I. Basis of the report****1. With regard to the elements of the international application:\***

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-18 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_ 1-47 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_ 1/5-5/5 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

**2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.**

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

**3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:**

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

**4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:**

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

**5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\***

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-39	YES
	Claims	40-47	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-39	YES
	Claims	40-47	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-47	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

With reference to the prior art cited in the international search report, the process according to Claims 1-39 is acknowledged to be novel and to involve an inventive step. None of said prior art describes or suggests that synthetic mixtures might be separated from solutions, with a high degree of selectivity, by means of fractional precipitation utilising the effect of shearing forces. In respect of the subject matter of Claims 1-39, therefore, the requirements of PCT Article 33(2) and (3) are satisfied.

Serious doubts arise, however, in relation to the novelty of the products according to Claims 40-47, produced by means of the process disclosed in the preceding claims. Whilst the claimed features of the process cannot be construed from the finished product, the products are conventional synthetic mixtures that can be produced according to US-A 5 198 471, for example. The requirements of PCT Article 33(2) are therefore not satisfied in relation to Claims 40-47.

Because of the lack of novelty, the products according to Claims 40-47 cannot be considered to involve an inventive step (PCT Article 33(3)).





**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 40 and 41 are unclear (PCT Article 6) since they do not contain a definition of the polymer type.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>L 1479 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 05523</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/06/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>16/06/1999</b>
Anmelder  <b>LINDNER, Wolfgang</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J11/08 C08L23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 16 562 A (BASF AG) 28. Oktober 1976 (1976-10-28) Ansprüche 1-5 Beispiele 1-9 ----	1-39
A	DE 25 36 780 A (BASF AG) 3. März 1977 (1977-03-03) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-5 ----	1-39
X	US 5 198 471 A (LYNCH JERRY C ET AL) 30. März 1993 (1993-03-30) in der Anmeldung erwähnt Gesamtes Dokument -----	40-47

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ehrenreich, W



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/05523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2516562 A	28-10-1976	FR 2307894 A GB 1529245 A JP 51136915 A NL 7603980 A US 4104341 A	12-11-1976 18-10-1978 26-11-1976 19-10-1976 01-08-1978
DE 2536780 A	03-03-1977	BE 845284 A FR 2321557 A GB 1549322 A IT 1117157 B JP 52025874 A	18-02-1977 18-03-1977 01-08-1979 17-02-1986 26-02-1977
US 5198471 A	30-03-1993	AU 6420490 A BR 9007650 A CA 2065046 A DE 69026829 D DE 69026829 T EP 0491836 A EP 0664314 A JP 2968998 B JP 5500186 T WO 9103515 A US 5278282 A	08-04-1991 18-08-1992 12-03-1991 05-06-1996 21-11-1996 01-07-1992 26-07-1995 02-11-1999 21-01-1993 21-03-1991 11-01-1994





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/77082 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 11/08,  
C08L 23/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05523

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juni 2000 (15.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 27 523.8 16. Juni 1999 (16.06.1999) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: LINDNER, Wolfgang [DE/DE]; Duererstr. 15,  
D-41359 Dormagen (DE).

(74) Anwälte: LIESEGANG, Eva usw.; Boehmert &  
Boehmert, Franz-Joseph-Str. 38, D-80801 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,

DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF SEPARATING POLYOLEFINIC SYNTHETIC MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TRENNUNG VON POLYOLEFINISCHEN KUNSTSTOFFGEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method of separating polyolefinic synthetic mixtures, based on a polyolefinic synthetic fraction or a synthetic mixture as the starting material. According to the inventive method, said starting material is contacted with a solvent and the temperature of the solvent/synthetic mixture is adjusted in such a manner that a solution with at least one dissolved polymer type is formed. The dissolved polymer type is sheared and precipitated from the solution in order to separate the polymer type from the other components of the solution. The invention is especially useful for processing mixed synthetics and synthetic scraps.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen, mit einer polyolefinischen Kunststofffraktion oder einer Kunststoffmischung als Ausgangsstoff, bei dem der Ausgangsstoff mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht und die Temperatur des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt wird, dass sich eine Lösung mit wenigstens einem gelösten Polymertyp bildet, wobei der gelöste Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird, um den Polymertyp von anderen Bestandteilen der Lösung zu trennen. Die Erfindung eignet sich besonders zur Aufbereitung von Mischkunststoffen und Kunststoffabfällen.

WO 00/77082 A1



5

## Verfahren zur Trennung von polyolefinischen Kunststoffgemischen

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen nach dem Oberbegriff von Anspruch 1. Die Erfindung eignet sich insbesondere zur Trennung von Mischkunststoffen aus dem Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt), also von Kunststoffabfallgemischen.

In dem US Patent 5,198,471 wird ein Verfahren zur Trennung von Polymeren aus einem physikalischen Gemenge fester, unterschiedlicher Kunststoffe beschrieben. Dabei wird das Gemenge in einem Lösungsmittel bei einer ersten niedrigen Temperatur in einem Lösungskessel suspendiert, bei der ein erster Kunststofftyp in Lösung geht und die weiteren Kunststofftypen weiterhin fest bleiben. Nach einer gewissen Lösezeit wird die erhaltene Lösung aus dem Kessel abgezogen. Es wird frisches Lösungsmittel zugegeben, das eine Temperatur hat, bei der der nächste Kunststofftyp des Gemenges gelöst wird. Diese Lösungsschritte werden so weiter fortgeführt, bis alle Kunststoffarten in Lösung übergegangen sind. Die Kunststofftypen werden anschließend aus den jeweiligen, abgetrennten Lösungen über die industriell übliche Flash-Verdampfungstechnik zurückgewonnen. Die Lösungszeit beträgt bei diesem Verfahren für jeden Lösezyklus jeweils mindestens eine Stunde, wobei über die Aufheizzeiten und die Lösungsabsaugzeiten in diesem Patent keine Angaben gemacht sind. Diese Zeiten liegen jedoch erfahrungsgemäß pro Lösungszyklus mindestens in der gleichen Größenordnung.

Das bedeutet, daß bei einer industriellen Umsetzung dieses Verfahrens die Durchsatzleistung eines Trennkessels für den Fall, daß das Kunststoffgemenge 3 Kunststofftypen enthält, nur 1/3 desjenigen Kessels ist, bei dem das Kunststoffgemenge sofort zu 100% in Lösung gebracht wird.

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß es pro Kunststoffkomponente einen großen Zwischenlagertank benötigt, damit die Kunststoffaufbereitung am Ende des Prozesses kontinuierlich ablaufen kann.

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Austragen der verschiedenen Lösungen aus dem Lösungsreaktor (Kessel) immer eine relativ hohe Restlösungsmenge zurückbleibt, die um so größer ist, je kleiner das zugeführte Kunststoffgemenge (zur Verkürzung der Lösezeit) gemahlen worden ist. Diese Restlösung enthält gelösten Kunststoff

2

5 der zuvor gelösten Kunststofftypen und verunreinigt so die folgenden Kunststofflösungen und damit Kunststoffarten. Um diesen Nachteil zu vermeiden, muß das verbleibende Restgemenge mit frischen Lösungsmittel gewaschen werden, was den Nachteil hat, daß es zusätzlichen Zeitaufwand verursacht und eine zusätzliche Lösungsmittelaufbereitung notwendig macht.

10 Zusätzlich hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Lösungsaustrag der ersten Lösungen zusammen mit der Lösung immer auch feinkörnige, feste Kunststoffteilchen der noch nicht gelösten Kunststofftypen ausgetragen werden, die bei einer Flash-Verdampfung in der Aufbereitungsstufe unweigerlich im neu gewonnenen Kunststoff als Verunreinigung auftauchen, wenn nicht vor der Weiterverarbeitung eine Lösungsfiltration zwischengeschaltet wird. Um hier keine zusätzliche Verunreinigung zu erhalten, müßte man in einer industriellen  
15 Anlage pro Kunststofftyp des Gemenges, also pro Lösungstyp, eine separate Filtration einrichten. Die gewonnenen Feststoffe müßten mit Lösemittel als Suspension wieder in den Lösekessel zurückgeführt werden.

Es wird deutlich, daß das die industrielle Umsetzung des Verfahrens des US Patents 5,198,471 wegen der hierfür notwendigen Investitionen sehr teuer sein wird, und aus diesem  
20 Grunde ist bisher in der Praxis noch keine Umsetzung einer industriellen Anlage erfolgt.

Die EP 0 790 277 A1 beschreibt ein Verfahren zum Sortieren von Polymeren, bei dem das Kunststoffgemenge nacheinander in verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar Toluol, THF, Xylol und Ethylbenzol, bei Raumtemperatur bzw. bei 135°C suspendiert wird, um die Kunststofftypen PS, PVC und Polyolefine in Lösung zu bringen und einzeln  
25 wiederzugewinnen. Dabei wird der Kunststoff aus der Lösung über Fällung mit Methanol gewonnen. Um die einzelnen Polyolefinkomponenten wiederzugewinnen, wurde das Gemenge beim Lösen in Xylol nicht bei der einzelnen Temperatur von 135 °C behandelt, sondern bei den Temperaturen 75°C (LDPE-Lösetemperatur), 105°C (Rest-LDPE und HDPE) und 118°C (PP-Lösungstemperatur). Dieses Verfahren hat neben den bereits oben erläuterten  
30 Nachteilen der US-A-5,198,471 noch den Nachteil der unterschiedlichen Lösungsmittel innerhalb derselben Anlage, die sich in Teilen vermischen und daher bei der industriellen Realisierung des Verfahrens eine aufwendige Lösungsmittelaufbereitung notwendig machen.

Bei allen der beschriebenen Verfahren des Standes der Technik wird sich bei Verwendung eines polyolefinsichen Gemenges aus LDPE, HDPE und PP als Ausgangsstoff aufgrund der  
35 verschiedenen Verschmutzungsquellen immer ein LDPE oder HDPE-Blend ergeben, bei dem der PP-Gehalt > 5% ist, bzw. ein PP-Blend mit einem HDPE-Gehalt > 5%.

## 3

5 In vielen Anwendungsfällen ist jedoch ein Polypropylenanteil  $\geq 5$  Gew.-% in HDPE schädlich, weil Polypropylen in Polyethylen nicht löslich ist und bei steigendem Polypropylenanteil deshalb das Polymerblend versprödet, d.h. die Kerbschlagzähigkeit stark absinkt und die Schweißnahtfestigkeit verloren geht sowie die Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit zunimmt.

10 In der deutschen Patentanmeldung 198 06 355.5 wird ein thermisches Trennverfahren für vermischte Polymere beschrieben, in dem durch Temperaturerhöhung zwei flüssige Phasen erzeugt werden, in denen eine reicher an Lösungsmittel und die zweite reicher an Polymeren ist. Insbesondere wird in einer ersten Phasentrennstufe eine polyethylenreiche Phase gebildet, und in einer zweiten Phasentrennstufe wird diese in eine LDPE-reiche Phase und eine HDPE-  
15 reiche Phase getrennt.

Nach dieser Phasenbildung, besteht die Aufgabe der Phasentrennung darin, die Tröpfchen der beiden Phasen in „geschlossenen“ Phasen zu vereinigen. Diese Phasentrennung ist in der Praxis nur schwer realisierbar.

Anschließend müssen bei diesem Verfahren noch die Polymere aus der jeweiligen Lösung  
20 gewonnen werden. Die Wiedergewinnung der Polymere aus den Lösungen ist in der Patentanmeldung 198 06 355.5 nicht beschrieben.

Bei dem aus der US-A-5,198,471 bekannten Trennverfahren mittels Flash-Verdampfung und anschließender Vakuumextrusion ergibt sich der Nachteil, daß die in dem Kunststoffabfallgemisch vorhandenen unterschiedlichen Zusätze, wie Wachse, Antistatika  
25 und Stabilisatoren, in unbekannter Menge in den gewonnenen Polymeren zurückbleiben. Gewinnt man das Polymer durch Absenken der Temperatur und Fällung/Kristallisation aus der Lösung, bleiben in der Regel bei richtiger Wahl der Fällungstemperatur der überwiegende Anteil der Wachse, Polymerkettenbruchstücke und Zusätze in der Lösung; ein restlicher Teil fällt jedoch in unbekannter Menge mit dem Polymer aus.

30 Ferner entsteht bei einfacher Temperaturabsenkung ein wesentliches Qualitätsproblem dadurch, daß das Polymer in feinsten Pulverform ausfällt, so daß nach der anschließenden Filtrierung der Filterkuchen ca. 50% bis 60% Restfeuchte enthält.

In dieser hohen Restfeuchte sind wieder in proportionalen Anteilen die oben beschriebenen unerwünschten Zuschlagstoffe enthalten, welche die Qualität des Polymerblends  
35 beeinträchtigen. Bei einem Polymergemisch, das aus Kunststoffabfällen gewonnen wird,

4

5 ergibt sich zudem das Problem, daß sich vercrackte Farbstoffe von Verpackungen in den beteiligten Polymerphasen anreichern können. Im Falle einer polyolefinischen Mischung sammeln sich diese in der ersten Phasentrennstufe in der polyethylenreichen Phase, während die Polypropylenphase relativ rein bleibt; in der zweiten Stufe – bei der Trennung von LDPE und HDPE – konzentrieren sie sich in der HDPE-reichen Phase.

10 Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das die oben beschriebenen Nachteile bei der Gewinnung von Polymeren aus einem mehrsortigen Kunststoffgemenge vermeidet. Ziel ist - die Gewinnung von Polymerblends mit einer Reinheit größer 95%, vorzugsweise größer 97%, bei Ausgangsmaterialien, welche Gemische aus Kunststofftypen enthalten, die nicht miteinander verträglich sind (z.B. PP und HDPE);

- 15 - die Gewinnung von Polymerblends mit möglichst geringem Wachs- und Additivgehalt, welche aus den verwendeten Ausgangsmaterialien herrühren;
- die Gewinnung von Polymerblends mit hoher Reproduzierbarkeit der Anteile der Kunststofftypen zur Sicherstellung konstanter technologischer Eigenschaften; und
- eine möglichst einfache Technologie mit hoher Ausbeute.

20 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst.

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen vor, bei dem als Ausgangsstoff eine polyolefine Kunststofffraktion oder eine andere Kunststoffmischung verwendet wird. Der Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht, und die Temperatur der Lösung sowie vorzugsweise auch das Verhältnis aus Lösungsmittel und Kunststoffmenge werden so eingestellt, daß sich wenigstens ein Polymertyp, vorzugsweise möglichst viele der Polymertypen, des Kunststoffgemenges lösen und die Lösung insgesamt eine für die anschließende Fest-Flüssig-Trennung ausreichend niedrige Viskosität hat. Der wenigstens eine gelöste Polymertyp wird anschließend aus der Lösung unter Scherung ausgefällt, um den Polymertyp von sämtlichen anderen Bestandteilen der Lösung, einschließlich der weiteren darin enthaltenen Polymertypen zu trennen.

Zur Trennung der jeweiligen Polymertypen durchläuft die Lösung jeweils ein- oder mehrstufige Fällungsstufen. Jede Fällungsstufe kann mehrere Abkühlstufen umfassen, um die Lösung zunächst auf eine Transporttemperatur abzukühlen, bei der kein Polymer ausfällt, und um die Lösung anschließend in der nachfolgenden bzw. letzten Abkühlstufe auf eine

5

5 Fälltemperatur abzukühlen, bei der jeweils ein bestimmter Polymertyp unter Scherung ausgefällt wird.

Vorzugsweise wird die Lösung über so viele Fällungsstufen geführt, wie sie gelöste Polymertypen enthält, wobei in jeder Fällungsstufe die Lösung in jeweils einen Polymertyp sowie das Lösungsmittel mit den gelösten verbleibenden Polymertypen, 10 Polymerbruchstücken, Wachsen, Additiven, Farbstoffen und Restunlöslichkeiten zerlegt wird. Der ausgefällte Polymertyp wird aus der Suspension getrennt, die ihrerseits der nächsten Fällungsstufe zugeführt wird und so weiter, bis alle gesuchten Polymertypen ausgefällt sind.

Bei Untersuchung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich gezeigt, daß eine besonders gute Trennung der Bestandteile des Kunststoffgemisches und besonders reine Endprodukte 15 erhalten werden, wenn in einer ersten Fällstufe zwei Polymertypen gemeinsam, nämlich Polypropylen und HD-PE unter Scherung ausgefällt werden, die HD-PE-/PP-Fasern mittels Fest-Flüssig-Trennung aus der verbleibenden LD-PE-Lösung getrennt und anschließend das LD-PE aus der LD-PE einerseits auf herkömmliche Weise zurückgewonnen wird und die PP- und HD-PP-Fasern andererseits auf herkömmliche Art getrennt werden.

20 Bei dieser sowie anderen Ausführungsformen der Erfindung können eine oder mehrere der Scher-Fällungsstufen des Gesamtprozesses durch eine Trennstufe für einen oder mehrere der zu trennenden Polymertypen ersetzt werden, in der eine Trennung des betreffenden Polymertyps in der flüssigen Phase unter Ausnutzung einer Mischungslücke durchführt wird. Dabei werden ähnlich wie in dem oben erläuterten Verfahren der Patentanmeldung 25 198 06 355.5 z.B. zwei flüssige Phasen gebildet, die jeweils eine erhöhte Konzentration verschiedener Polymertypen enthalten, und diese flüssigen Phasen werden in einer Trennflasche, Zentrifuge oder einem Koaleszenzabscheider getrennt, wobei erfindungsgemäß die dabei entstehende, abgetrennte flüssige Polymerblendlösung in einer zusätzlichen Fällungsstufe über Scherfällung oder Scherkristallisation aufbereitet werden kann.

30 Diese alternative Ausführungsform, bei der eine Fällungsstufe für einen bestimmten Polymertyp durch eine Trennstufe unter Bildung von mehreren flüssigen Phasen ersetzt wird, kann aus prozeßtechnischer Sicht günstig sein, wie unten noch genauer erläutert ist.

Obwohl die Fällung von Polymeren aus Lösung unter Schereinwirkung aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt ist, um fasrige Strukturen herzustellen (siehe z.B. die DE-A- 35 196 18 330), wurde dieses Verfahren doch noch nie zur Trennung von mehreren

5 Polymertypen aus einem Kunststoffgemisch und insbesondere aus einem Kunststoffabfallgemisch eingesetzt. Bei der Erfindung hat sich jedoch überraschend gezeigt, daß die Trennung von Polymeren mittels Scherfällung eine Faserstruktur mit einer sehr geringen Restfeuchte und einer großen Reinheit ergibt, die den Produkten überlegen ist, welche mit den herkömmlichen Verfahren erhalten werden.

10 Vorzugsweise wird die Lösung vor der Trennung der gelösten Polymertypen in einer ein- oder mehrstufigen mechanischen Fest-Flüssig-Trenneinrichtung weitgehend von anorganischen Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen, ungelösten Kunststoffen und dergleichen gereinigt. Nach der Trennung der verschiedenen Polymertypen werden die einzelnen Polymertypen als Polymerblend mittels einer Fest-Flüssig-Trenntechnik in  
15 entsprechenden Waschstufen nachgereinigt und z.B. durch nachgeschaltete Entgasungsextrusion oder Vakuumtrocknung mit nachgeschalteter Extrusion zurückgewonnen. Die im Lösungsmittel gelösten niedermolekularen Polymerbruchstücke und Wachse werden mittels Destillation aus der Lösung in einem separaten Lösungsmittel-Aufbereitungskreislauf zurückgewonnen und können bei entsprechender Aufbereitung als  
20 Wachse abgesetzt werden.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung ist im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsformen mit Bezug auf die Zeichnung näher erläutert. In den Figuren zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;  
25

Fig. 2 eine vergrößerte Darstellung einer möglichen Ausführungsart eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;

Fig. 3 eine alternative Ausführungsform eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;

30 Fig. 4 eine schematische Darstellung einer anderen Ausführungsform einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 5 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens; und

Fig. 6 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung einer modifizierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens; und



5 Fig. 7 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung noch einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im folgenden in bezug auf die Aufbereitung von Mischkunststoffen des Dualen System Deutschland beschrieben, insbesondere in bezug auf die die Trennung der polyolefinen Anteile der Mischkunststoffraktion. Die Erfindung ist  
10 jedoch in entsprechender Weise auf alle anderen Arten von Kunststoffmischungen anwendbar.

Der polyolefinische Anteil der Mischkunststoffraktion des Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt) besteht insgesamt aus etwa 20 bis 30% Polypropylen und etwa 35 bis 55% LDPE und HDPE aus Verpackungen in wechselnden Mengenanteilen. Bei den bisher erfaßten  
15 Mengen wurden dabei HDPE-Anteile zwischen 15 und 35 Gew.-% und LDPE-Anteile zwischen 10 und 35 Gew.-% ermittelt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 5 dargestellt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, dessen Ablauf schematisch in Fig. 5 wiedergegeben ist, wird als Ausgangsstoff eine Mischung aus PP, LDPE, LLDPE und HDPE verwendet, siehe Schritt  
20 10. Dieser Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel, wie Testbenzin oder N-Hexan, in Verbindung gebracht und bei erhöhten Temperaturen, z.B. etwa 140°C, vollständig gelöst, siehe Schritt 12. Anstelle von Testbenzin oder N-Hexan können als Lösungsmittel beispielsweise auch Dekalin oder Xylol verwendet werden. Ein günstiger Wert für die Einstellung der Polymerkonzentration in dem Lösungsmittel liegt bei etwa 20%.  
25 Anschließend wird die Lösung mittels Filtration, Zentrifugieren oder andere mechanische Trennungstechniken in einer oder mehreren Stufen von den unlöslichen Bestandteilen gereinigt, siehe Schritt 14. Diese unlöslichen Bestandteile sind bei den hier speziell betrachteten gebrauchten Kunststoffverkaufsverpackungen in der Regel anorganische Restverschmutzungen, ungelöste Zelluloseanteile, PVC-, PET- oder PS-  
30 Verpackungsmaterialien, Papierfasern, nicht-polyolefinische Verpackungen und anorganische Füllstoffe und dergleichen. Nach diesem mechanischen Reinigungsschritt besteht die Lösung zu 99% oder mehr aus dem Lösungsmittel und den gelösten polyolefinischen Kunststoffen PP, HDPE, LDPE und LLDPE (die im folgenden zu LDPE zusammengefaßt sind).

Gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 5 dargestellt ist, werden im  
35 folgenden die einzelnen Polymertypen über Kristallisation unter gleichzeitiger Schereinwirkung nacheinander aus der Lösung gefällt, um die einzelnen Polymertypen zu

8

5 trennen und Wachse, Polymerkettenbruchstücke und möglichst viele Farb- und Füllstoffe in der Lösung zu halten. Hierzu wird die im Schritt 14 gereinigte Lösung nacheinander bei drei verschiedenen Fälltemperaturen, welche empirisch ermittelt werden, unter Scherung gefällt. In einer ersten Fällungsstufe, die im Schritt 16 dargestellt ist, wird die Lösung auf eine Temperatur T1 abgekühlt, und HDPE wird unter Scherung ausgefällt. In einer Fest-Flüssig-  
10 Trennstufe wird das HDPE aus der Lösung getrennt, so daß für die weiteren Verarbeitungsschritte ausgefälltes, faserförmiges HDPE einerseits und die HDPE-Restlösung andererseits getrennt vorliegen, siehe Schritt 18.

Das faserförmige, ausgefällte HDPE wird im Schritt 20 in einer Entgasungsschnecke entgast, so daß sich im Schritt 22 ein Polymerblend mit einem HDPE-Gehalt von 95% und einem PP-  
15 Gehalt  $\leq 3\%$  ergibt.

Die nach der Abtrennung des HDPE verbleibende Suspension wird auf eine zweite, niedrigere Fälltemperatur T2 abgekühlt, um PP unter Scherung auszufällen, siehe Schritt 24. Ähnlich wie im Schritt 18 wird dann im Schritt 26 die Lösung mit den ausgefällten PP-Fasern einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, so daß man die PP-Fasern einerseits und die  
20 Restsuspension, aus der das PP ausgefiltert wurde, andererseits erhält, siehe Schritt 26.

Das ausgefällte PP wird wiederum in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 28, so daß sich ein Polymerblend mit einem PP-Gehalt von 95% und einem HDPE-Gehalt  $\leq 3\%$  ergibt, siehe Schritt 30.

Die nach der Abtrennung des PP verbleibende Suspension wird nun in einer dritten Stufe auf  
25 eine dritte, nochmals niedrigere Fälltemperatur T3 abgekühlt, um unter Scherung das LDPE auszufällen, siehe Schritt 32. Die Lösung mit dem ausgefällten LDPE wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, siehe Schritt 34, und die daraus gewonnenen LDPE-Fasern werden in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 36, wodurch sich ein Polymerblend ergibt, das zu etwa 95% LDPE enthält. Das zurückbleibende Lösungsmittel wird im Schritt 40  
30 aufgearbeitet, um das Lösungsmittel von Wachsen, Zusätzen und anderen Verunreinigungen zu reinigen.

Fig. 5 stellt lediglich die Grundzüge der Erfindung dar, welche in ihrer konkreten Ausgestaltung zahlreiche Modifikationen und Verfeinerungen erfahren kann.

Bei der Fällung unter Scherung muß berücksichtigt werden, daß die Wahl des eingesetzten  
35 Lösungsmittels und der Schergeschwindigkeit die genaue Lage der Ausfälltemperaturen der

9  
 5 einzelnen Polymertypen stark beeinflussen. Es muß darauf geachtet werden, daß die Ausfälltemperaturen für die verschiedenen Polymertypen ausreichend weit auseinander liegen, damit eine eindeutige Trennung der Polymertypen sichergestellt werden kann. Im Fall der hier betrachteten polyolefinischen Kunststofffraktion aus LDPE, HDPE und PP hat sich  
 10 überraschend ergeben, daß das Trennverfahren durch Kristallisation unter gleichzeitiger Scherung eine bessere Trennung der Kunststofffraktion in die einzelnen Komponenten ermöglicht als das selektive Löseverfahren der oben beschriebenen US-A-5,198,471, wie man der folgenden Tabelle leicht entnehmen kann:

Lösungsmittel	Lösetemperatur bei dem Verfahren der US 5,198,471 (°C)			Fälltemperatur bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (°C)		
	LDPE	HDPE	PP	LDPE	HDPE	PP
Testbenzin	70-75	96-103	100-113	67-70	95-100	78-86
Dekalin	80-90	115-130	130-140	50-60	90-100	70-80
n-Hexan	>100	>100	>100	70-80	100-110	80-110

15 Aus der obigen Tabelle wird deutlich, daß sich bei dem selektiven Löseverfahren der US-A-5,198,471 die Temperaturbereiche für das Lösen von HDPE und PP überschneiden, so daß eine selektive Lösung praktisch nicht möglich ist. Dagegen haben die Fälltemperaturbereiche für die verschiedenen Polymertypen HDPE und PP bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Abstand von ca. 9 bis 10 °C, während die Fälltemperaturbereiche für die Polymertypen PP und LDPE für die hier betrachteten Lösungsmittel einen Abstand von etwa 8 bis 9 °C  
 20 haben.

Nicht nur hat sich bei der Erfindung ergeben, daß eine vollständige Trennung der Fälltemperaturbereiche für die einzelnen Polymertypen möglich ist, wodurch erst eine wirkliche selektive Trennung der Polymertypen realisiert werden kann, sondern im Gegensatz zu dem Löseverfahren des Standes der Technik, bei dem die Lösetemperatur des PP oberhalb derjenigen des HDPE liegt, sind die Fälltemperaturen für PP bei den hier verwendeten  
 25 Lösungsmitteln, Testbenzin und Dekalin, niedriger als diejenigen des HDPE. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist somit mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Kristallisation unter Scherung nicht nur eine wesentlich bessere selektive Trennung der verschiedenen Polymertypen eines Kunststoffgemisches möglich, sondern diese Trennung erfolgt auch in

5 ganz anderen Temperaturbereichen und in einer anderen Reihenfolge als beim Stand der Technik.

Bei der erfindungsgemäßen Fällung unter Scherung erhält man ein Polymerpulver, dessen Struktur faserartig ist, wobei diese Fasern eine shishkebab-artige Gestalt haben können. Durch diese Faserstruktur, die sich bei der Kristallisation einstellt, ergibt sich der weitere  
10 Vorteil, daß das abgetrennte Polymer nach der Filtration (Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 18, 26 bzw. 34) eine sehr geringe Restfeuchte hat, die sogar unterhalb von 10 Gew.-% liegen kann. Korrespondierend zu dieser niedrigen Restfeuchte ist auch der Anteil der Wachse und sonstigen Zuschlagsstoffe in dem gewonnenen Polymerpulver sehr gering, also die Reinheit des gewonnen Polymerpulvers hoch, wobei der Anteil der restlichen Wachse,  
15 Zuschlagstoffe und dergleichen durch einfache Wäsche des Polymerpulvers mit reinem Lösungsmittel und Filtrierung des entstehenden Blends weiter reduziert werden können.

Nach den bisherigen Erkenntnissen beeinflussen die Menge und Art der Wachse und weiteren Zusatzstoffen in dem Kunststoffgemisch sowie die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Polymertypen die genaue Lage und das Verhältnis der einzelnen  
20 Fälltemperaturbereiche zueinander und somit die Trennschärfe bzw. die Reinheit, mit der die einzelnen Polymertypen voneinander getrennt und wiedergewonnen werden können, nur wenig. Wesentlich entscheidendere Faktoren sind die Wahl des Lösungsmittels, der Temperatursteuerung und der Schergeschwindigkeit sowie deren Verteilung.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schematisch in dem Ablaufdiagramm  
25 der Fig. 6 gezeigt.

Grundsätzlich ist es möglich, wie in Fig. 5 dargestellt, die einzelnen Polymertypen nach und nach durch die hintereinander geschalteten Fällungsstufen unter Scherung auszufällen und somit zu trennen; aus prozeßtechnischer Sicht kann es jedoch wegen der Verschmutzung der Polymere in dem Ausgangsmaterial mit verschiedenen Farbstoffen, Pigmenten und  
30 dergleichen günstiger sein, das beschriebene Verfahren zu modifizieren. Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 6 dargestellt ist, wird daher vorgeschlagen, zunächst das Polypropylen mit einem anderen Verfahren aus dem Kunststoffgemenge aus PP, HDPE und LDPE zu lösen und erst anschließend die verbleibenden beiden PE-Typen, LDPE und HDPE, über Scherfällung zu trennen. Hierzu eignet sich das in der Patentanmeldung 198  
35 06 355.5 beschriebene Verfahren.

5 Der Erfinder hat nämlich erkannt, daß bei der Trennung der PP-Phase von den PE-Phasen über Löslichkeitslücken bei höherer Temperatur die Farbstoffe und Pigmente sich in der PE-Phase ansammeln, so daß eine fast reine PP-Phase entsteht. Sollen also nicht nur die einzelnen Polymer- oder Polyolefintypen mit möglichst hoher Polymerreinheit aus einer Kunststofffraktion getrennt werden, sondern auch mit einer möglichst hohen Reinheit von  
10 Farbstoffen, Pigmenten und dergleichen, dann schlägt die Erfindung in Abwandlung des in Fig. 5 dargestellten Verfahrens ein zweistufiges Trennverfahren vor.

In der ersten Stufe dieses Verfahrens laufen zunächst die Schritte 10 bis 14 wie oben mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben ab. Im Schritt 42 wird die Lösung auf eine solche Temperatur eingestellt, daß sich eine Phasentrennung aufgrund einer Mischungslücke bei höher  
15 Temperatur ergibt. Dieses Verfahren ist ausführlicher in der Patentanmeldung 198 06 355.5 beschrieben, auf die Bezug genommen wird.

Bei Verwendung z.B. des Lösungsmittels N-Hexan wird im Schritt 42 die Lösung, welche z.B. eine Polymerkonzentration von 20 Gew.-% enthalten kann, auf eine Temperatur größer als 170°C, vorzugsweise zwischen 180°C und 210°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur setzt  
20 sich im oberen Teil einer dem Lösekessel nachgeschalteten Trennflasche nach etwa 40 Minuten eine polypropylenreiche Phase ab, die einfach abgezogen werden kann, siehe Schritt 44, wobei der Überdruck des Lösungsmittels Hexan die hierzu notwendige Treibkraft liefert. Die abgezogene PP-reiche Lösung oder Phase enthält neben dem Polymer Polypropylen noch geringe Anteile LDPE und HDPE, insgesamt etwa 4,7% bei Verwendung eines  
25 Kunststoffgemischs von etwa 51% PP, 43% LDPE und 16% HDPE als Ausgangsstoff, sowie Wachse und andere Additive (etwa 1,6% bei Verwendung des obengenannten Gemisches als Ausgangsstoff). In der unteren Phase erhält man bei demselben Kunststoffgemisch als Ausgangsstoff ein Polymerblend mit etwa 3,2% PP und 37,1% LDPE und HDPE sowie etwa 1,5% Wachse und andere Zusätze, siehe Schritt 46.

30 Bei dieser Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun die im Schritt 44 erhaltene polypropylenreiche Phase zunächst mechanisch mittels Zentrifugieren, Filtrieren oder dergleichen gereinigt, siehe Schritt 48, um Farbstoffe und Restunlöslichkeit zu entfernen, siehe Schritt 50. Die gereinigte polypropylenreiche Phase wird vorzugsweise nicht, wie beim Stand der Technik, über Flashverdampfung und nachgeschaltete Entgasungsextrusion  
35 zurückgewonnen, sondern gemäß der Erfindung mittels Scherfällung weiterverarbeitet, so daß die in der Lösung noch enthaltenen Polymertypen als Polymerpulver mit einer Shishkebab-Faserstruktur ausfallen.

5 Bei dem in Fig. 6 gezeigten Ausführungsbeispiel wird die gereinigte, PP-reiche Phase zunächst auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, um unter Scherung das restliche HDPE in der Lösung auszufällen, siehe Schritt 52. Die so erhaltene Suspension wird im Schritt 54 mit einem Fest-Flüssig-Trennverfahren in die HDPE-Fasern (HDPE-Feuchtgut), siehe Schritt 56, und das PP-reiche Lösungsmittel, siehe Schritt 58, getrennt.

10 Die bei der Fest-Flüssig-Trennung des Schritts 54 erhaltene PP-reiche Lösung wird auf eine zweite Fälltemperatur T2 abgekühlt, bei der unter Scherung Polypropylen ausgefällt wird, siehe Schritt 60. Die dabei entstehende Suspension wird wiederum in einer Fest-Flüssig-Trennstufe in ihre Bestandteile Polypropylen und Lösungsmittel aufgeteilt, siehe Schritt 62.

15 Die oben beschriebenen Schritte 52 bis 62 zur Trennung von HDPE und PP durch Scherfällung bei den Fälltemperaturen T1 bzw. T2 entsprechen im wesentlichen den Schritten 16 bis 26 des in Fig. 5 dargestellten Verfahrensablaufs. Die bei der Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 54 bzw. 62 erhaltenen HDPE- bzw. PP-Fasern werden ebenso wie bei dem in Fig. 5 dargestellten Verfahren anschließend noch einer Entgasung in einer Entgasungsschnecke unterzogen, um dem Polymerpulver die Restfeuchte zu entziehen.

20 Auch die bei der Phasentrennung in Schritt 42 gewonnene polyethylenreiche Phase wird im wesentlichen wie schon mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben weiterverarbeitet. Zunächst wird die polyethylenreiche Phase 46 erneut mit Lösungsmittel angereichert, um wieder einen etwa 20%-igen Polymeranteil in dem Lösungsmittel herzustellen. Zur Abtrennung von Farbstoffen, Restunlöslichkeiten und dergleichen wird die im Schritt 64 erzeugte Lösung im Schritt 66  
25 unter Zugabe von frischem Lösungsmittel einer weiteren mechanischen Reinigung, z.B. mittels Zentrifugieren, unterzogen. Die gereinigte Lösung wird im Schritt 68 auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, und unter Scherung fällt HDPE aus. Die Suspension mit den HDPE-Fasern wird im Schritt 70 getrennt, wobei man HDPE-Fasern 72 einerseits und eine Restlösung andererseits erhält, welche im Schritt 74 auf die dritte Temperatur T3 abgekühlt  
30 wird, um unter Scherung LDPE auszufällen. Diese zuletzt beschriebenen Schritte entsprechen im wesentlichen den Schritten 16 und 18 sowie 32 des mit Bezug auf Fig. 5 beschriebenen Verfahrens. Bei der Scherfällung des Schrittes 74 erhaltene LDPE-Suspension wird dann ähnlich wie in den Schritten 34 bis 40 der Fig. 5 weiterverarbeitet. Den Schritten 56 bzw. 72 aus Fig. 6 folgen Verfahrensschritte, die den Schritten 20 und 22 in Fig. 5 entsprechen, und  
35 dem Verfahrensschritt 62 in Fig. 6 folgen den Schritten 26 bis 30 aus Fig. 5 entsprechende Verfahrensschritte. Oder anders gesagt, das modifizierte Verfahren, das in Fig. 6 dargestellt ist, läuft grundsätzlich wie das Verfahren der Fig. 5 ab, abgesehen davon, daß die

5 Ausgangslösung zunächst in eine PP-reiche Phase und eine HDPE-reiche Phase aufgetrennt wird.

Neben der ausgezeichneten Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Trennen der verschiedenen Polymertypen hat sich, wie bereits erläutert, gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Restfeuchte der Polymerfasern unter 10% gehalten werden  
10 kann und nicht, wie beim Stand der Technik etwa 60 Gew.-% beträgt. Um die Produktreinheit zu erhöhen, können die gewonnen Polymerfasern (Filterkuchen) mit reinem Lösungsmittel gewaschen und wieder entfeuchtet werden; da dies ein Verfahren des Standes der Technik ist, wird es hier nicht weiter erläutert. Wegen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich verbesserten Entfeuchtung und größeren Reinheit der unter Schereinwirkung gefällten  
15 Polymere kann bei der Erfindung jedoch auf diesen zusätzlichen Waschvorgang verzichtet werden, weil insbesondere in den gewonnenen Polymerblends nur minimale Fremdpolymermengen enthalten sind.

Das abgewandelte Verfahren, das in Abbildung 6 dargestellt ist und bei dem, allgemein gesprochen, die Abtrennung wenigstens eines bestimmten Polymertyps statt durch  
20 Scherfällung durch Phasentrennung erfolgt, hat den zusätzlichen Vorteil, daß der größte Teil der Farbstoffe und anderen Verunreinigungen bei der Phasentrennung in der PE-reichen Phase bleibt, während die PP-reiche Phase weitgehend frei von solchen Verunreinigungen ist.

Ein weiterer besonderer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Fällungskristallisation zweistufig erfolgt, wobei die Lösung zunächst auf eine möglichst  
25 niedrige, aber sichere Transporttemperatur abgekühlt wird, bei der sicher kein Polymer ausfällt und die Scherfällung dann bei einer vorgegebenen Fälltemperatur erfolgt, um mit geringerem Energieaufwand und bei präzise einstellbaren Fälltemperaturen die Trennung der Polymertypen vorzunehmen.

Fig. 7 zeigt nochmals eine Modifikation des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Trennen  
30 polyolefinischer Kunststoffgemische.

Untersuchungen an dem erfindungsgemäßen Verfahren, die jedoch erst vorläufige Ergebnisse liefern konnten, haben gezeigt, daß zumindest bei der Scherfällung mittels MIG-Rührer in einem Kessel (wie weiter unten noch beschrieben ist) bei solchen Scherraten, bei denen die Fälltemperaturen der einzelnen Polymerarten, HDPE, PP, und LDPE, gemäß der obigen  
35 Tabelle in der entsprechenden Reihenfolge bei etwa 100°C, 80°C und 75°C liegen, nicht unter

5 allen Bedingungen Kunststoffpulver anfällt, welches leicht abfiltriert werden könnte, sondern das sich Gele bilden können, die hoch lösungsmittelhaltig und schwer weiterzuverarbeiten sind. Um eine solche Gelbildung zu verhindern, müssen höhere Scherraten gewählt werden, bei denen die Fälltemperaturen von PP und HDPE jedoch so nah beieinander liegen, daß Ihre  
10 Trennung in Polymerblends mit sehr hoher (größer gleich 95%) Reinheit nur schwer möglich ist. Für den Fall der Gelbildung wird daher in diesen Fällen ein alternatives Trennverfahren gemäß Figur 7 vorgeschlagen, daß im folgenden mit Bezug auf Figur 7 erläutert ist.

Bei der in Figur 7 gezeigten Ausführungsform wird zunächst das Kunststoffausgangsmaterial, daß insbesondere PP, LDPE und HDPE enthält, wie bei den zuvor beschriebenen Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst. In einer ersten mechanischen  
15 Trennungsstufe, die einen Filter, Dekanter, eine Zentrifuge oder dergleichen aufweisen kann, werden unlösliche Bestandteile, Schwergut und dergleichen abgetrennt.

Dann wird die Lösung wie bei der Ausführungsform der Figur 5 in eine erste Fällstufe geführt, und bei einer Fälltemperatur von etwa 60-70°C werden Polypropylen und HDPE gemeinsam unter scheren ausgefällt, so daß nur das LDPE in der Lösung gelöst bleibt.  
20 Dadurch entsteht eine LDPE-Lösung mit PP-/HDPE-Faser darin, die mittels einer Fest-Flüssig-Trennung getrennt werden können.

Die Restlösung, die als Hauptbestandteil nur noch gelöstes LDPE enthält, kann auf herkömmliche Weise weiterverarbeitet werden, um das LDPE daraus zu gewinnen, insbesondere durch Entgasung oder Schwerkristallisation, wie in den Figuren 5 oder 6  
25 gezeigt.

Die PP- und HDPE-Fasern werden anschließend ebenfalls wie beispielsweise in den Figuren 5 oder 6 beschrieben getrennt, d.h. beispielsweise durch eine Flüssig-Flüssig-Trennung gemäß der deutschen Patentanmeldung 198 06 355.5 oder durch Scherkristallisation, wie oben beschrieben.

30 Die übrigen Schritte der Entgasung, Lösungsmittelaufarbeitung, Abtrennung von Wachsen, Lösungsmitteln, Additive etc. können wie oben beschrieben durchgeführt werden.

Die Ausführungsform der Figur 7 hat, wie bereits erläutert, den Vorteil, daß unter allen bisher bekannten Prozeßbedingungen die Gelbildung durch höhere Scherraten verhindert werden kann, wobei dann die gemeinsam ausgefällten Bestandteile PP und HDPE vorzugsweise



- 5 durch Flüssig-Flüssig-Trennung voneinander getrennt werden. Hierzu werden die Fasern bei etwa 140°C erneut gelöst und anschließend bei etwa 170-200°C in einer Zentrifuge getrennt.

Das beschriebene Verfahren arbeitet zuverlässig und ergibt Polymerblends hoher Reinheit.

Fig. 1 zeigt einen Fällungskessel, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

- 10 Fig. 1 zeigt den Fällkessel 100 mit einer Rühreinrichtung 102, die in einer Ausführungsform aus einem MIG-Rührer besteht, einer Zuführleitung 104 für Lösungsmittel und einem Scherkopf 106, der über eine Antriebswelle 108 und einen Motor 110 angetrieben wird. In dem Fällkessel 100 befindet sich eine Suspension oder Lösung 112 aus Lösungsmittel, Polymeren, gelösten Wachsen und Polymerbruchstücken sowie Reststoffen. Die Lösung wird  
15 über einen ersten Wärmetauscher 114 zugeführt, der einen Zu- und einen Ablauf für das Kühlmedium aufweist. Ein zweiter Wärmetauscher 116 dient zur Einstellung einer vorgegebenen, konstanten Temperatur im Fällkessel 100. Dieser zweite Wärmetauscher 116 ist vorzugsweise ein Brückenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung und Anschluß an ein Vakuumsystem sein.
- 20 Die Arbeitsweise des in Fig. 1 gezeigten Fällkessels ist im folgenden beispielhaft für die Trennung von PP aus einer polypropylenreichen Lösung mit Testbenzin als Lösungsmittel beschrieben. Dieselbe Anordnung kann jedoch selbstverständlich bei geeigneter Wahl der Parameter, insbesondere der Temperatur und der Schergeschwindigkeit, für die Trennung jedes Polymertyps mit jedem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden.
- 25 Im vorliegenden Beispiel wird eine polypropylenreiche Lösung, die eine Temperatur größer gleich 170°C aufweist, mit Testbenzin als Lösungsmittel, über den ersten Wärmetauscher 114 geführt und in einer ersten Verfahrensstufe auf eine Temperatur abgekühlt, die etwas oberhalb der ersten Fälltemperatur liegt, als z.B. auf etwa 130°C, so daß kein Kunststoffpolymer ausfällt und den Wärmetauscher 114 verstopft. Die auf diese Temperatur abgekühlte Lösung  
30 wird über das Rohr 104 unter den Flüssigkeitspegel der Suspension 112 gefördert. Das Rohr 104 mündet in einer Ausführungsform offen im unteren Bereich des Kessels, in einer anderen Ausführungsvariante bei dem Scherkopf 106, wobei zwei verschiedene Ausführungsformen des Scherkopfes in den Fig. 2 und 3 dargestellt sind.

- In beiden Figuren erkennt man, daß das Rohr 104 an einem Scherspalt 120 bzw. 122 des  
35 Scherkopfes 106' bzw. 106'' mündet. Dieser Scherspalt 120 bzw. 122 kann konisch oder

i6

5 flach abgebildet sein, wie man in den Fig. 2 und 3 sieht. Der Scherkopf 106, 106', 106'' kann sowohl eine glatte als auch eine strukturierte Oberfläche aufweisen, wobei sich als Oberflächenstruktur eine schneckenstegartige Ausbildung anbietet, um das gefällte Polymerpulver sicher aus dem Spalt 120, 122 herauszutransportieren.

10 Die auf etwa 130°C vorgekühlte Lösung kühlt bei diesem zweistufigen Verfahren beim Austritt aus dem Rohr 104 und Eintritt in den Fällkessel 105 schlagartig auf die eingestellte Fälltemperatur ab, die für die Fällungskristallisation der polypropylenreichen Lösung mit dem Lösungsmittel Testbenzin zwischen etwa 78°C und 86°C liegt.

15 Die mit der Lösung in den Fällkessel 100 eingetragene zusätzliche Wärme wird mittels Brüdenverdampfung über den zweiten Wärmetauscher 116 aus dem System abgeführt, wodurch sichergestellt wird, daß in dem Fällkessel 100 stets die vorgegebene konstante Temperatur für die Fällkristallisation des gewünschten Polymertyps mit ausreichender Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$  auch im großtechnischen Maßstab eingehalten wird. Diese Genauigkeit wird dabei dadurch erreicht, daß zur Temperaturregelung als Führungsgröße der Kesseldruck verwendet wird, der in diesem System im thermodynamischen Gleichgewicht  
20 mit der Flüssigkeitstemperatur steht. Bei Temperaturen, die unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Normaldruck liegen, wird deshalb zur Siedekühlung der entsprechende Unterdruck mit Hilfe von Vakuumpumpen erzeugt.

Wenn in dem Zuführrohr 104 ein ausreichend großer Überdruck im Verhältnis zu dem Druck der Suspension in dem Fällkessel 100 erzeugt werden kann, kann die erfindungsgemäße  
25 Scherung auch durch eine entsprechend gestaltete Düse (nicht gezeigt) am Ende des Rohres 104 erzeugt werden, so daß die Lösung beim Eintritt in den Fällkessel 100 die gewünschte Schergeschwindigkeit besitzt. Der in der Zeichnung dargestellte Scherkopf 106 kann dann weggelassen werden.

30 In Fig. 1 ist noch ein Suspensionsablauf 118 dargestellt, über den die Suspension mit dem ausgefällten Polymertyp für die Fest-Flüssig-Trennung abgezogen werden kann.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform des Fällkessels zur Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei entsprechende Komponenten mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet sind. Grundsätzlich ist der Fällkessel ähnlich wie in Fig. 1 aufgebaut, wobei der Lösungszuführung über das Rohr 104 noch eine Mischdüse 130 und  
35 eine Fest-Flüssig-Trennstufe 132 vorgeschaltet sind. Bei dieser Ausführungsvariante wird ein

17

5 Teil der Suspension in dem Fällkessel 100 über eine Naßmühle 134 und eine Pumpe 136 der Mischdüse 130 zugeführt und mit einer etwa gleich großen Menge der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung durchmischt. Der Vorteil dieser weiteren Ausführungsform wird anhand des folgenden Beispiels deutlich werden.

10 Im Wärmetauscher 114 wird eine polypropylenreiche Lösung zugeführt, die dort auf beispielsweise 114°C abgekühlt und an die Mischdüse 130 weitergeleitet wird. Eine gleich große Suspensionsmenge aus dem Fällkessel 100, die eine Temperatur von etwa 78°C hat, wird ebenfalls zur Mischdüse 130 geführt, so daß sich in der Mischdüse eine Mischtemperatur von ca. 96°C einstellt. Als Lösungsmittel wird Testbenzin verwendet. Da, wie oben erläutert,  
15 bei Verwendung von Testbenzin als Lösungsmittel HDPE im Temperaturbereich von 95 bis 100°C ausfällt und die Mischdüse 130 (die auch als Dispergator ausgebildet sein kann) eine Scherwirkung erzeugt, fällt das restliche HDPE in der PP-reichen Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung aus und kann über die Fest-Flüssig-Trennstufe 132 aus der PP-reichen Lösung herausgetrennt werden, bevor diese zur Fällung in den Fällkessel 100 dosiert wird.

20 Diese Maßnahme hat mehrere Vorteile. Zunächst kann der Temperaturunterschied zwischen der Suspension in dem Fällkessel 100 und der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung ausgenutzt werden, um in einer Vorstufe, nämlich in der Mischdüse 130, Rest-HDPE aus der Lösung zu trennen, und zusätzlich erleichtert die dabei entstehende nochmalige Vor-Kühlung der Lösung, bevor diese in den Fällkessel 100 gelangt, das Konstanthalten der  
25 Temperatur in dem Fällkessel 100, weil weniger große Temperaturunterschiede ausgeglichen werden müssen.

In dem Fällkessel 100 selbst wird über den zweiten Wärmetauscher 116 mittels Brüdenverdampfung die Temperatur dann leicht bis auf eine Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$  konstant auf der unteren Fälltemperatur von 78°C für PP gehalten. Die Überschußwärme kann über das  
30 Kondensatorkühlwasser abgekühlt werden.

Bei dem in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel kann im Fällkessel 100 die gewünschte Scherung mit Hilfe von MIG-Rührerarmen 138 eingestellt werden. Die in dem Fällkessel 100 erzeugte Suspension wird entweder über die Naßmühle 134 und die Pumpe 136 zur Mischdüse 130 zurückgeführt, oder über den Suspensionsablauf 140 einer Fest-Flüssig-Trennstufe zugeführt werden.  
35

18

- 5 Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und den Figuren offenbarten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in den verschiedenen Ausgestaltungen von Bedeutung sein.

5

Ansprüche

1. Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen, mit einer polyolefinen Kunststofffraktion oder einer Kunststoffmischung als Ausgangsstoff, bei dem der Ausgangsstoff mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht und die Temperatur des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt wird, daß sich eine Lösung mit wenigstens einem gelösten Polymertyp bildet, dadurch  
10 g e k e n n z e i c h n e t, daß der gelöste Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird, um den Polymertyp von anderen Bestandteilen der Lösung zu trennen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösung über wenigstens eine Fällungsstufe geführt wird, die mehrere Abkühlstufen umfaßt, wobei  
15 die Lösung in einer ersten Abkühlstufe auf eine Transporttemperatur abgekühlt wird, bei der kein Polymer ausfällt, und in einer nachgeschalteten Abkühlstufe unter Schereinwirkung auf eine Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der die Lösung in den Polymertyp und das Lösungsmittel mit darin enthaltenen Reststoffen zerlegt wird.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
20 g e k e n n z e i c h n e t, daß die Temperatur und das Verhältnis des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt werden, daß in der Lösung mehrere Polymertypen gelöst werden.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
25 g e k e n n z e i c h n e t, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens 2 flüssige Phasen bilden, die jeweils wenigstens einen Polymertyp in erhöhter Konzentration enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die beiden Phasen getrennt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß aus  
30 wenigstens einer der beiden getrennten Phasen der Polymertyp, der darin in erhöhter Konzentration enthalten ist, unter Scherung ausgefällt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens eine obere und eine untere flüssige Phase bilden, wobei die obere Phase eine erhöhte

- 5 Polypropylenkonzentration und die untere Phase eine erhöhte Polyethylenkonzentration aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung und Trennung der wenigstens zwei flüssigen Phasen erfolgt, bevor oder nachdem wenigstens ein Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung über mehrere Fällstufen geführt wird, die jeweils eine Fälltemperatur haben, bei der jeweils einer der Polymertypen ausfällt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Fällstufen der Anzahl der gelösten Polymertypen entspricht.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in einer ersten Fällstufe auf eine erste Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der im wesentlichen nur ein erster Polymertyp ausfällt, dieser erste Polymertyp aus der Lösung getrennt wird, und die verbleibende Lösung in einer zweiten und gegebenenfalls in einer dritten Fällstufe auf eine zweite bzw. eine dritten niedrigere
- 20 Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der wenigstens ein zweiter bzw. ein dritter Polymertyp ausfällt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymertyp im wesentlichen HDPE, der zweite Polymertyp im wesentlichen PP und der dritte Polymertyp im wesentlichen LDPE ist.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymertyp im wesentlichen PP, der zweite Polymertyp im wesentlichen HDPE und der dritte Polymertyp im wesentlichen LDPE ist.
14. Verfahren nach Ansprüchen 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Ausfällen jeweils eines Polymertyps, eine Fest - Flüssigtrennung der dabei entstehenden Suspension durchgeführt wird und die Restlösung der nächsten Fällstufe
- 30 zugeordnet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung in einer Zentrifuge so eingestellt wird, daß sich eine obere und eine untere flüssige Phase bilden, die derart getrennt werden können.

- 5 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die polypropylenreiche Phase einer ersten Fällstufe zugeführt wird und bei einer ersten Fälltemperatur das PP unter Scherung ausgefällt wird; die polyethylenreiche Phase einer zweiten Fällstufe zugeführt wird und bei einer zweiten Fälltemperatur das HDPE unter Scherung ausgefällt wird, das HDPE aus der Lösung isoliert wird, und  
10 anschließend in einer dritten Fällstufe das LDPE bei einer dritten Fälltemperatur, die niedriger ist als die zweite Fälltemperatur, unter Scherung ausgefällt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß das gelöste Polypropylen und HDPE bei einer Fälltemperatur unter Scherung aus der Lösung ausgefällt werden.
- 15 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß eine Fest/Flüssig-Trennung der dabei entstehenden Suspension zur Trennung des PP und des HDPE aus der Lösung durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß LDPE aus der Restlösung, insbesondere durch Scherung oder Lösungsmittel-Verdampfung,  
20 gewonnen wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17-19, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß das PP und das HDPE erneut gelöst und getrennt werden.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 – 20, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Polymertypen in den flüssigen Phasen unter Ausnutzung einer Mischungslücke in  
25 einer Trennflasche einer Zentrifuge oder einem Koaleszenzabscheider getrennt werden.
22. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösung vor der Scherfällung in einer Fest-Flüssig-Trennstufe weitgehend von Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen,  
30 ungelösten Kunststoffen, Schwergut und der gleichen gereinigt wird.
23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die einzelnen Polymertypen, die aus der Lösung gefällt wurden, als Polymerblend mittels Fest-Flüssig-Trennung in wenigstens einer Waschstufe nachgereinigt werden.

- 5 24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die einzelnen Polymertypen mittels nachgeschalteter  
Entgasungssextrusion zurückgewonnen werden.
25. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß in der Lösung gelöste niedermolekulare  
10 Polymerbruchstücke und Wachse mittels Destillation der Lösung zurückgewonnen  
werden.
26. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösung von unlöslichen Stoffen mechanisch gereinigt  
wird.
- 15 27. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß ein mit Fremdpolymeren verunreinigtes Polymerblend in  
frischem Lösungsmittel gelöst und bei der Fälltemperatur unter Scherung gefällt wird.
28. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß nach einer Nachreinigung die einzelnen Polymerblends  
20 nochmals gelöst und durch herkömmliche Fällung mit einem organischen Fällmittel  
als Pulver mit einem gewünschten Kornspektrum eingestellt werden.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß ein  
organisches Lösungsmittel verwendet wird.
30. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
25 g e k e n n z e i c h n e t, daß als Lösungsmittel Testbenzin, Hexan, Dekalin oder Xylol  
verwendet wird.
31. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösetemperatur für das Lösungsmittel-  
Kunststoffgemisch größer als 100°C ist, insbesondere bei etwa 120°C-180°C liegt.
- 30 32. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß eine erste Fälltemperatur zwischen 85-130°C, eine  
zweite, niedrigere Fälltemperatur im Bereich 70-105°C und eine dritte Fälltemperatur  
zwischen 50 und 80°C liegt, wobei die Fällstufen so eingestellt werden, daß der



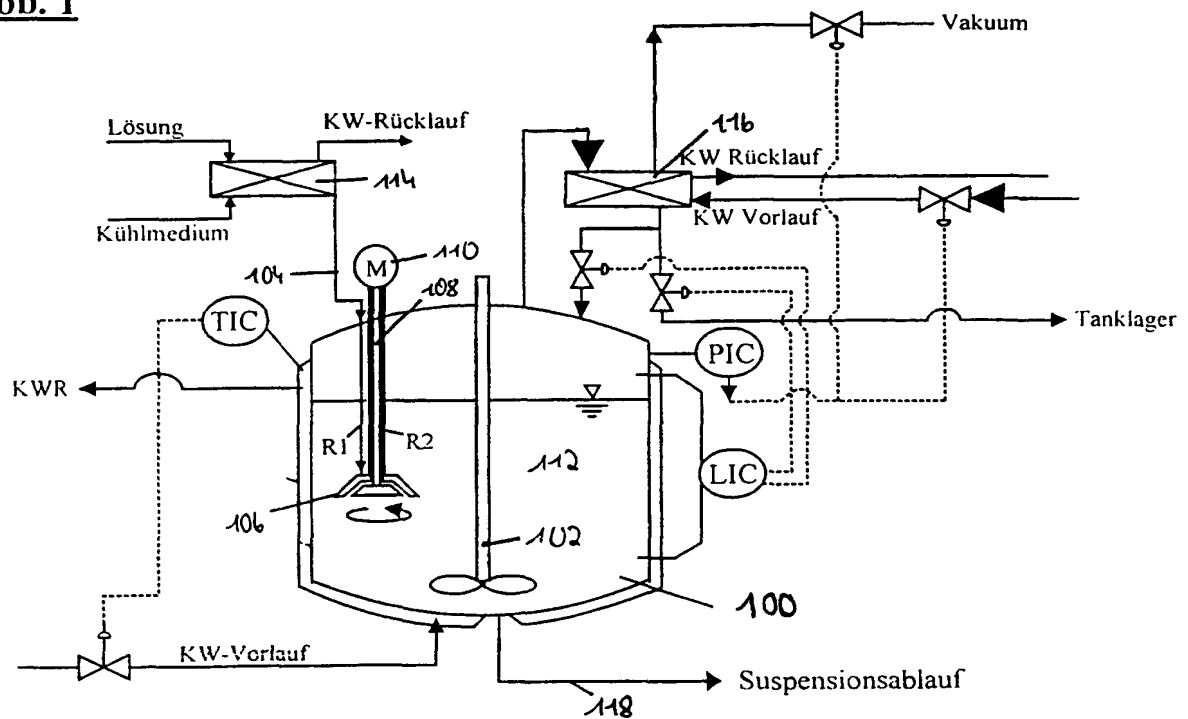
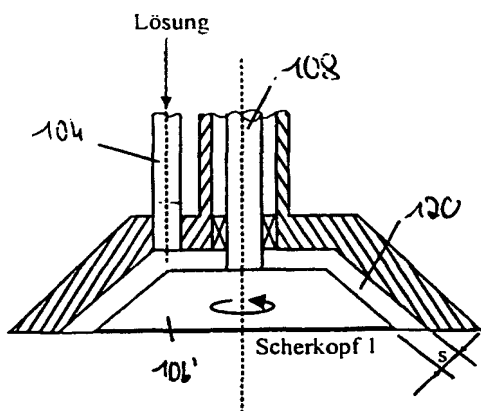
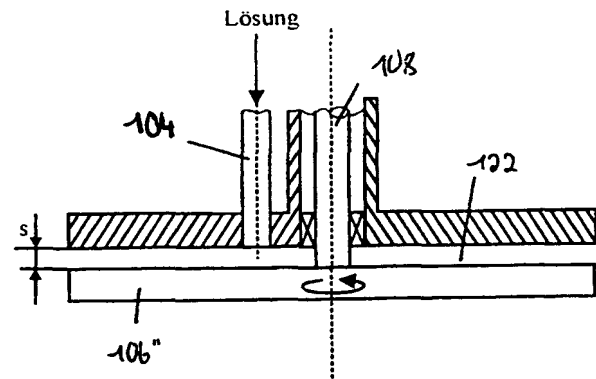
- 5 Abstand zwischen den jeweiligen Fälltemperaturbereichen mindestens 2°C beträgt, bevorzugt 5°C.
33. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Scherspalt einer  
Fäll-Schereinrichtung, die in einem Fällkessel angeordnet ist, geleitet wird.
- 10 34. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Fällkessel mit einer  
MIG-Rührvorrichtung eingeleitet wird, welche Rührerarme mit einem ausreichenden  
Schergefälle aufweist, um ein faseriges Produkt zu erzeugen.
- 15 35. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß für die Scherfällung eine ausreichende, abgekühlte  
Lösungs- oder Suspensionsmenge aus einem Fällkessel in eine externe  
Schervorrichtung mit diskontinuierlich oder kontinuierlich verstellbarem Scherspalt  
und verstellbarer Umfangsgeschwindigkeit geführt wird.
- 20 36. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Ausgangsstoff eine Mischung oder Kombination oder  
ein Verbund von gebrauchten Kunststoffen mit anderen Kunststoffen verwendet wird.
37. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß der Ausgangsstoff zunächst mit einem Vor-Lösungsmittel  
in Verbindung gebracht, bei einer erhöhten Temperatur und Umgebungsdruck gelöst  
25 und von unlöslichen Bestandteilen gereinigt wird, und daß anschließend das  
Lösungsmittel ausgetauscht wird.
38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß der gelöste  
Ausgangsstoff durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren gereinigt wird.
39. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
30 g e k e n n z e i c h n e t, daß vor dem Scherfällen in Polymeren lösliche oder mit  
diesen gut mischbare Zuschlagstoffe in die Lösung zugegeben werden.
40. Produkt, das aus einem Polymertyp hergestellt ist, der mit dem Verfahren nach einem  
der vorangehenden Ansprüche gewonnen wurde.

- 5 41. Produkt nach Anspruch 40, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß der Polymertyp eine Reinheit  $\geq 90\%$ , vorzugsweise  $>95\%$  aufweist und die in diesem Polymertyp nicht oder schlecht löslichen Fremdpolymere einen Gehalt von weniger als  $3\%$ , vorzugsweise weniger als  $1\%$  aufweisen.
- 10 42. Polypropylen-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 gewonnen wurde, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß es mehr als  $90$  Gew.-% PP, vorzugsweise mehr als  $95$  Gew.-% PP, weniger als  $0,5\%$  PET und PS, vorzugsweise einem nicht nachweisbaren PET- bzw. PS-Gehalt,  $10$  Gew.-% PE, vorzugsweise weniger als  $5$  Gew.-% PE, wovon der größere Anteil LDPE ist, aufweist.
- 15 43. Polypropylen-Blend nach Anspruch 42, g e k e n n z e i c h n e t durch die folgenden mechanischen Eigenschaften:
- Streckspannung  $\geq 30$  Mpa;
  - Streckdehnung  $\geq 8\%$ ;
  - E-Modul  $\geq 1000$ , vorzugsweise ca.  $1400$  MPa; und
  - Schlagzähigkeit nach Charpy  $\geq 4$  Mpa.
- 20 44. PE-Blend bestehend aus LDPE und HDPE, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch eine Zusammensetzung aus mindestens  $97$  Gew.-% PE, davon mindestens  $10$  Gew.-% HDPE und mindestens  $10$  Gew.-% LDPE aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland, maximal  $3$  Gew.-% PP und etwa  $0$  Gew.-% PS und PET.
- 25 45. HDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch einen HDPE-Gehalt  $\geq 95$  Gew.-% und einen PP-Gehalt  $\leq 3$  Gew.-%, einen LDPE-Gehalt  $\geq 5$  Gew.-% und einen PET- sowie einen PS-Gehalt von etwa  $0$  Gew.-%.
- 30 46. LDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 aus Mischkunststoffen des Dualen Systems hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch einen LDPE-Gehalt  $\geq 95$  Gew.-%, einen PP-Gehalt  $\leq 3$  Gew.-%, einen HDPE-Gehalt  $\geq 5$  Gew.-% und einen PET sowie einen PS-Gehalt von etwa  $0$  Gew.-%.

- 5 47. LDPE-, HDPE- oder PP-Blend nach einem der Ansprüche 42-46,  
g e k e n n z e i c h n e t durch maximal 5 Gew.-% der entsprechenden  
Nebenpolyolefin-Komponenten sowie eine zudosierte und ausgefällte vierte  
Polymerkomponente mit maximal 20 Gew.-%.

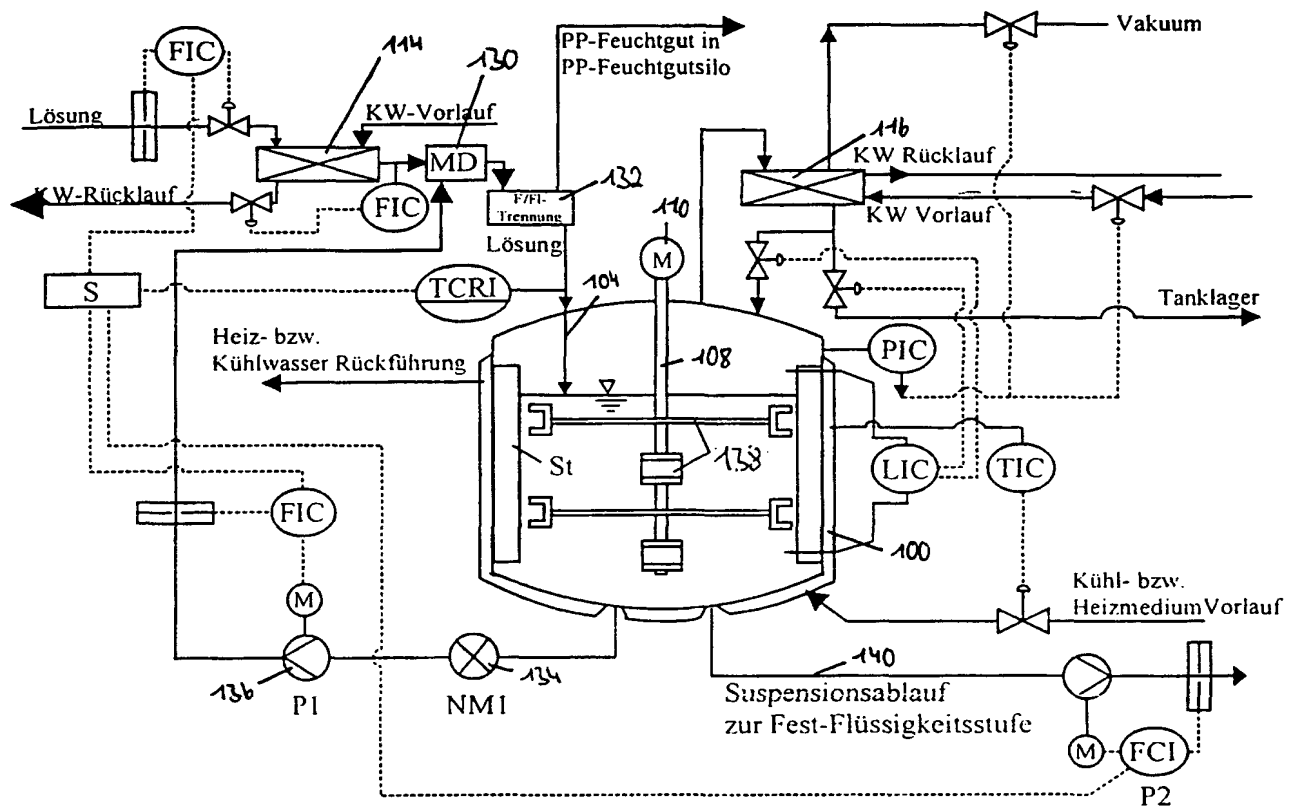


1/5

**Abb. 1****Abb. 2****Abb. 3**



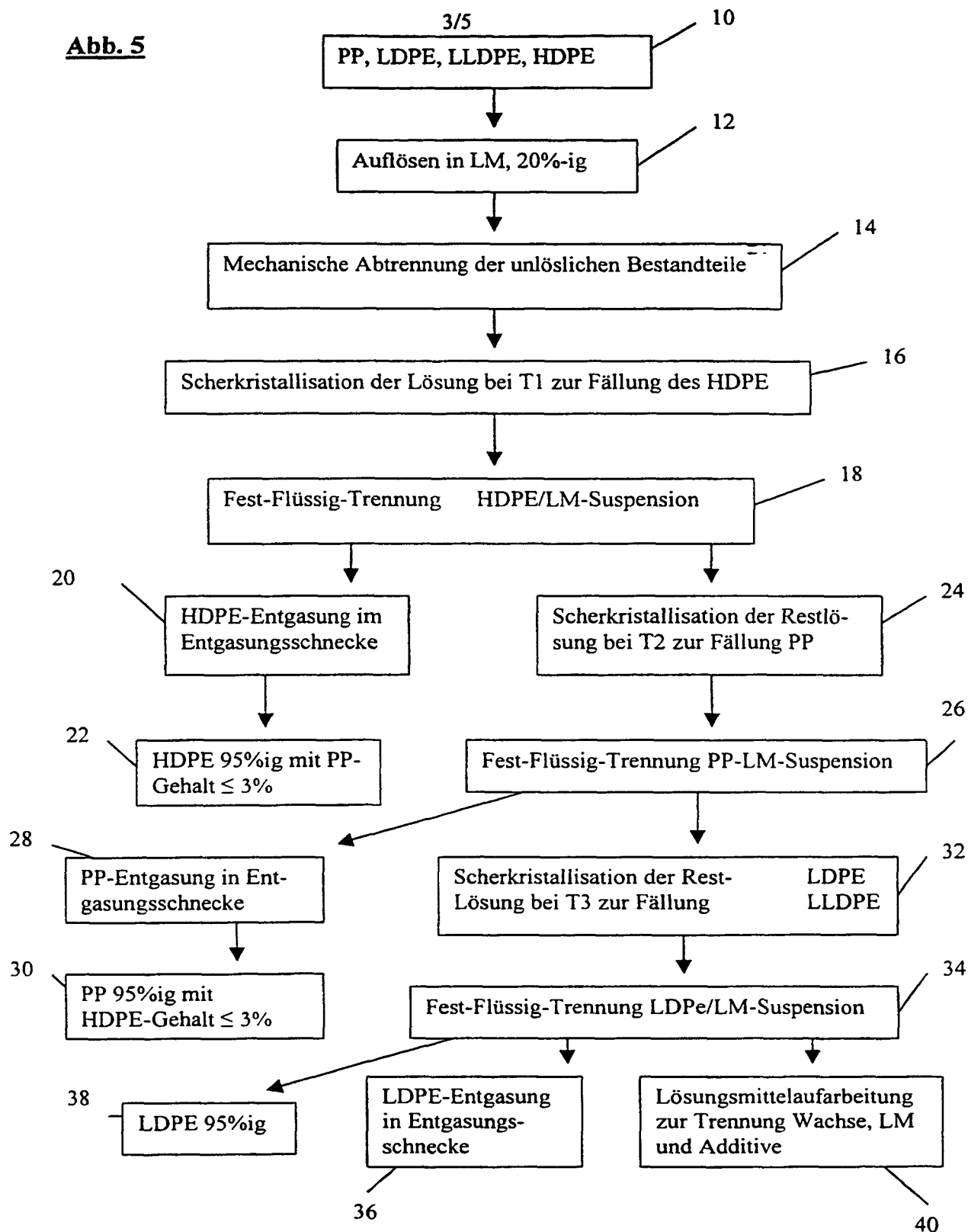
**Abb. 4**



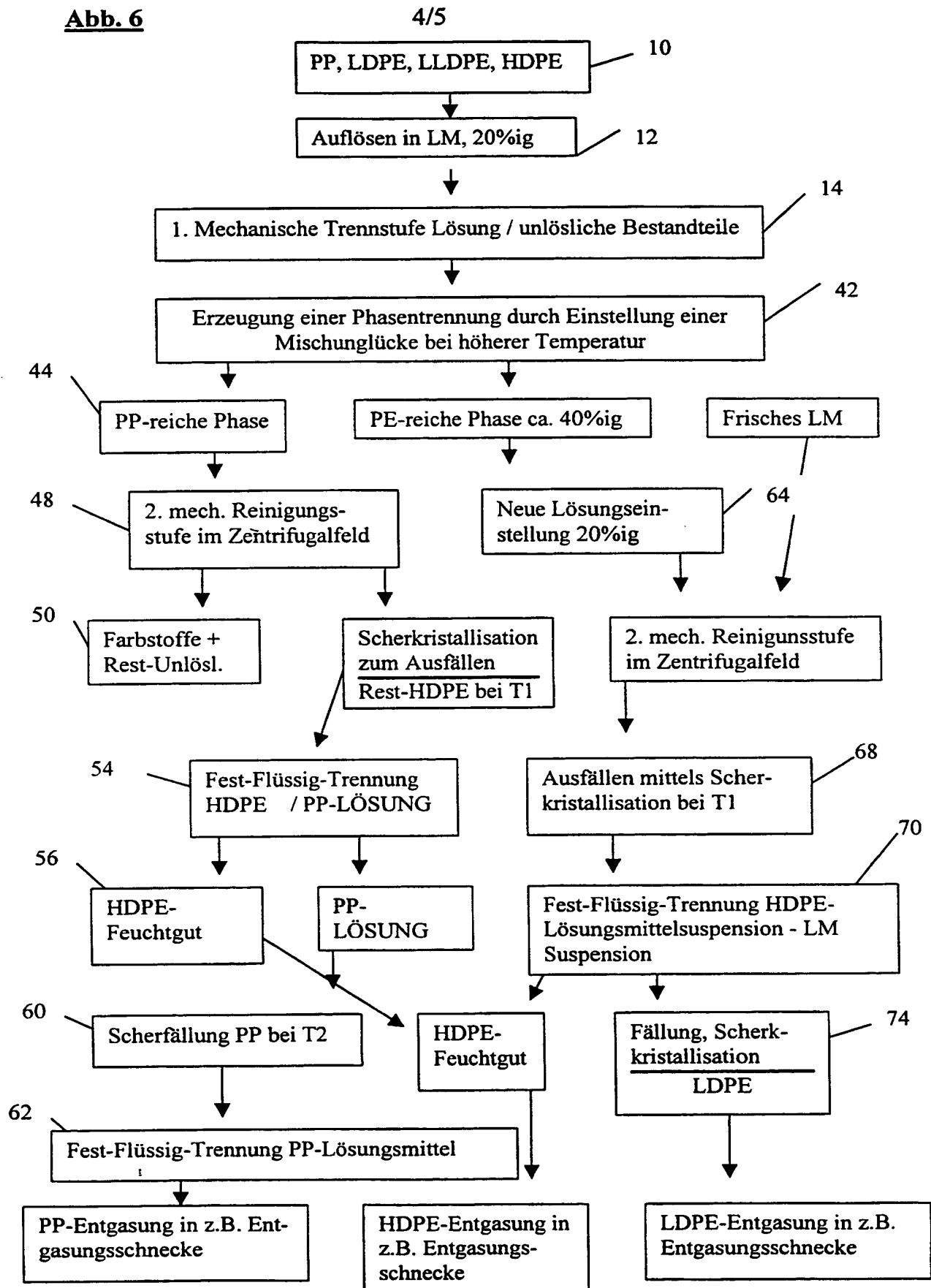
- |     |   |  |
|-----|---|--|
| MD  | = | Mischdüse für Suspensionsumpumpmenge mit vorgekühlter Lösung zur Scherkristallisation      |
| 14b | = | Brüdenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung mit Anschluß an Vakuumsystem |
| M   | = | Rührerantrieb  |
| MIG | = | Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer   |
| St  | = | Strömungsbrecher   |
| S   | = | Steuereinheit  |
| NM1 | = | Näßmühlen bzw. Dispergatoren   |
| P1  | = | Pumpe  |
| P2  | = | Drehzahlgeregelte Suspensionspumpe   |





**Abb. 5**



**Abb. 6**



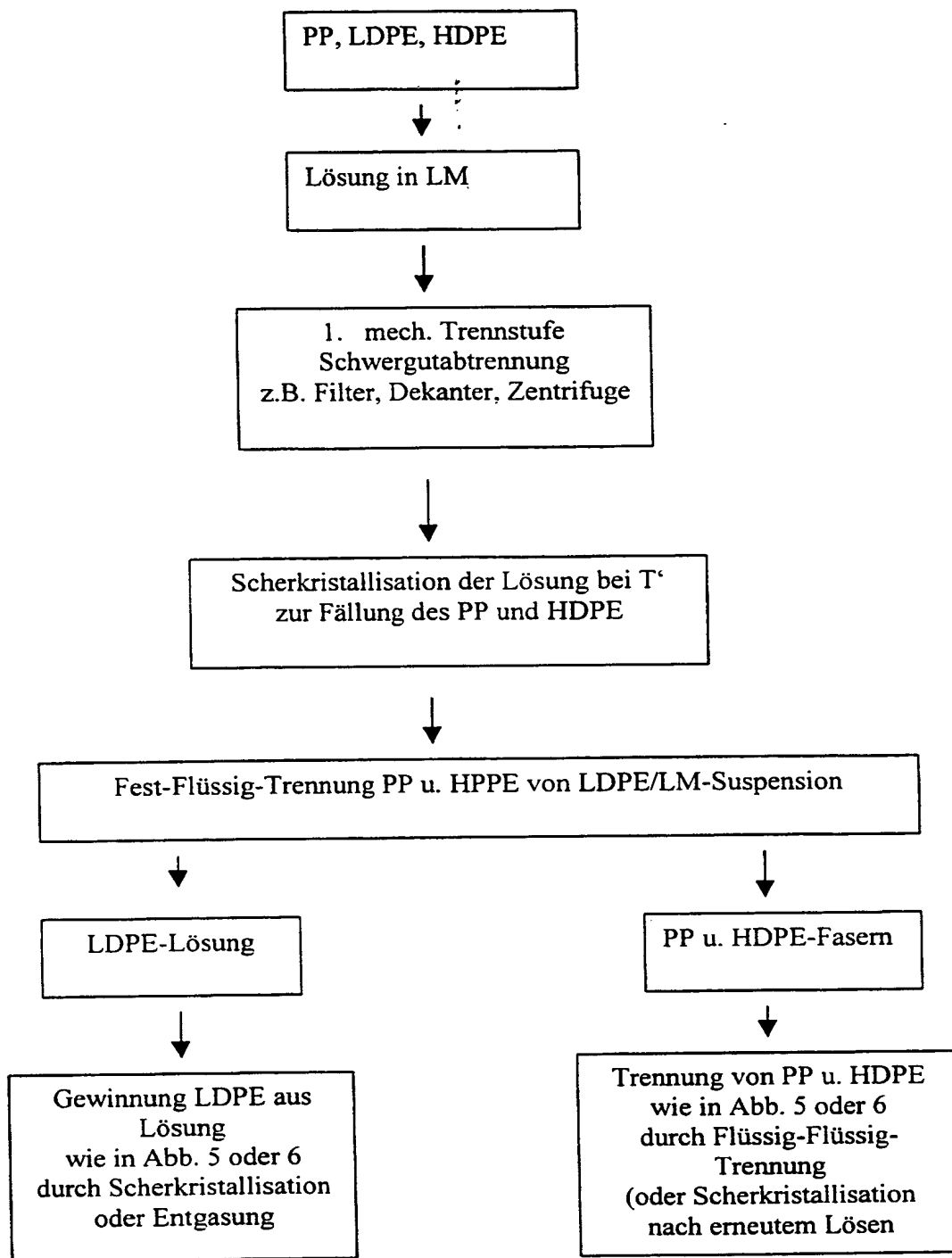


Abb. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 00/05523

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J11/08 C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 16 562 A (BASF AG) 28 October 1976 (1976-10-28) claims 1-5 examples 1-9	1-39
A	DE 25 36 780 A (BASF AG) 3 March 1977 (1977-03-03) claims 1-4; examples 1-5	1-39
X	US 5 198 471 A (LYNCH JERRY C ET AL) 30 March 1993 (1993-03-30) cited in the application the whole document	40-47



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

26/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ehrenreich, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. ational Application No

PCT/EP 00/05523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2516562 A	28-10-1976	FR 2307894 A GB 1529245 A JP 51136915 A NL 7603980 A US 4104341 A	12-11-1976 18-10-1978 26-11-1976 19-10-1976 01-08-1978
DE 2536780 A	03-03-1977	BE 845284 A FR 2321557 A GB 1549322 A IT 1117157 B JP 52025874 A	18-02-1977 18-03-1977 01-08-1979 17-02-1986 26-02-1977
US 5198471 A	30-03-1993	AU 6420490 A BR 9007650 A CA 2065046 A DE 69026829 D DE 69026829 T EP 0491836 A EP 0664314 A JP 2968998 B JP 5500186 T WO 9103515 A US 5278282 A	08-04-1991 18-08-1992 12-03-1991 05-06-1996 21-11-1996 01-07-1992 26-07-1995 02-11-1999 21-01-1993 21-03-1991 11-01-1994



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

lr. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05523

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08J11/08 C08L23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 16 562 A (BASF AG) 28. Oktober 1976 (1976-10-28) Ansprüche 1-5 Beispiele 1-9 ---	1-39
A	DE 25 36 780 A (BASF AG) 3. März 1977 (1977-03-03) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-5 ---	1-39
X	US 5 198 471 A (LYNCH JERRY C ET AL) 30. März 1993 (1993-03-30) in der Anmeldung erwähnt Gesamtes Dokument -----	40-47

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ehrenreich, W

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05523

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2516562 A	28-10-1976	FR 2307894 A	12-11-1976
		GB 1529245 A	18-10-1978
		JP 51136915 A	26-11-1976
		NL 7603980 A	19-10-1976
		US 4104341 A	01-08-1978
DE 2536780 A	03-03-1977	BE 845284 A	18-02-1977
		FR 2321557 A	18-03-1977
		GB 1549322 A	01-08-1979
		IT 1117157 B	17-02-1986
		JP 52025874 A	26-02-1977
US 5198471 A	30-03-1993	AU 6420490 A	08-04-1991
		BR 9007650 A	18-08-1992
		CA 2065046 A	12-03-1991
		DE 69026829 D	05-06-1996
		DE 69026829 T	21-11-1996
		EP 0491836 A	01-07-1992
		EP 0664314 A	26-07-1995
		JP 2968998 B	02-11-1999
		JP 5500186 T	21-01-1993
		WO 9103515 A	21-03-1991
		US 5278282 A	11-01-1994

# PCT

## ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)  
(max. 12 Zeichen) L 1479 PCT

### Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Verfahren zur Trennung von polyolefinischen Kunststoffgemischen

### Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

LINDNER, Wolfgang  
Duererstr. 15  
41359 Dormagen  
Deutschland

☒ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):  
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):  
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☒ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

### Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

### Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☒ Anwalt

☒ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

LIESEGANG, Eva  
Boehmert & Boehmert  
Franz-Joseph-Str. 38  
80801 München  
Deutschland

Telefonnr.:  
089/3840720

Telefaxnr.:  
089/347010

Fernschreibnr.:

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.



**Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN**

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (*bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden*):

**Regionales Patent**

- ☒ **AP ARIPO-Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☒ **EA Eurasisches Patent:** AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP Europäisches Patent:** AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **OA OAPI-Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (*falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben*) .....

**Nationales Patent** (*falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben*):

- |  |   |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate            | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho .....                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Österreich .....                        | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxemburg                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien .....                        | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan                           | <input checked="" type="checkbox"/> MA Marokko .....                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina .....               | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados                                | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar .....                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien .....                         | <input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien .....                         | Mazedonien .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus .....                           | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada                                  | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi .....                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein        | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko .....                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica .....                        | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba .....                              | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen .....                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik .....             | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal .....                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Deutschland .....                       | <input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Dänemark .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation .....           |
| <input checked="" type="checkbox"/> DM Dominica                                | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estland .....                           | <input checked="" type="checkbox"/> SE Schweden                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spanien .....                           | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finnland .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien .....                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich                  | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei .....                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada                                 | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan .....                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia                                  | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei .....                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Kroatien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago .....            |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania         |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien                              | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine .....                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda .....                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Indien .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika ..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Island                                  | .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Usbekistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenia .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam .....                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan .....                       | <input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien .....                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea ..... | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Südafrika                            |
| .....  | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Simbabwe                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea                          | Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der               |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kasachstan .....                        | Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia                             | <input type="checkbox"/> .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka                               | <input type="checkbox"/> .....  |

**Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen:** Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (*Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.*)



**Zusatzfeld** Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:

- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
- (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
- (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
- (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
- (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
- (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
- (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums oder ein Mitglied der Welthandelsorganisation (WTO) (das nicht Mitgliedstaat der Verbandsübereinkunft ist) an, und für den/das die frühere Anmeldung erfolgte.

2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.

3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.


Zu Feld IV: weitere Vertreter:

Dr. Ing. Walter Hoormann  
 Dipl.-Phys. Dr. Heinz Goddar  
 Dr.-Ing. Roland Liesegang  
 Dr. (Chem.) Andreas Winkler  
 Dipl. Phys. Dr. Marion Tönhardt  
 Dipl.-Ing. Eva Liesegang  
 Dipl.-Phys. Dr. Dorothee Weber-Bruls  
 Dipl. Phys. Dr. Stefan Schohe  
 Dr.-Ing. Matthias Philipp  
 Dipl.-Phys. Eduard Baumann  
 Dr.-Ing. Gerald Klöpsch  
 Dipl.-Ing. Hans W. Groening  
 Dipl.-Ing. Siegfried Schirmer  
 Dipl.-Phys. Lorenz Hanewinkel  
 Dipl.-Ing. Dr. Jan Tönnies  
 Dipl.-Phys. Christian Biehl  
 Dipl.-Phys. Dr.-Ing. Uwe Manasse  
 Dipl.-Biol. Dr. Armin K. Bohmann  
 Dipl.-Phys. Dr. Thomas Bittner  
 Dipl.-Phys. Christian W. Appelt  
 In Zusammenarbeit mit:  
 Dipl.-Chem. Dr. Hans Ulrich May

Wilhelm J.H. Stahlberg  
 Wolf-Dieter Kuntze  
 Dr. Ludwig Kouker  
 Michaela Huth-Dierig  
 Dr. Andreas Eber-Weidenfeller  
 Prof. Dr. Wilhelm Nordemann  
 Dr. Axel Nordemann  
 Dr. Jan Bernd Nordemann  
 Martin Wirtz  
 Dr. Detmar Schäfer  
 Dr. Christian Czychowski  
 Dr. Carl-Richard Haarmann  
 Dr. Volker Schmitz  
 Dr. Friedrich Nicolaus Heise  
 Dr. Anke Nordemann-Schiffel  
 Kerstin Mauch





<b>Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH</b>		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 16. Juni 1999	199 27 523.8	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				
<input type="checkbox"/> Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) _____ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)				
<p>* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.</p>				
<b>Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE</b>				
Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):		Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):		
ISA / EPA		Datum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen	Staat (oder regionales Amt)
<b>Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE</b>				
Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:		Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:		
Antrag : 4		1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung		
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 18		2. <input type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht		
Ansprüche : 7		3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):		
Zusammenfassung : 1		4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift		
Zeichnungen : 5		5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:		
Sequenzprotokollteil der Beschreibung : _____		6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:		
Blattzahl insgesamt : 35		7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material		
		8. <input type="checkbox"/> Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form		
		9. <input checked="" type="checkbox"/> Sonstige (einzeln aufführen): Scheck		
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):		Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird: Deutsch		
<b>Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS</b>				
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.				
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;">   LIESEGANG, Eva </div> <div style="flex: 1; border: 1px solid black; height: 40px; margin-left: 10px;"></div> </div>				

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen:  <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen nach dem Oberbegriff von Anspruch 1. Die Erfindung eignet sich insbesondere zur Trennung von Mischkunststoffen aus dem Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt), also von Kunststoffabfallgemischen.

In dem US Patent 5,198,471 wird ein Verfahren zur Trennung von Polymeren aus einem physikalischen Gemenge fester, unterschiedlicher Kunststoffe beschrieben. Dabei wird das Gemenge in einem Lösungsmittel bei einer ersten niedrigen Temperatur in einem Lösungskessel suspendiert, bei der ein erster Kunststofftyp in Lösung geht und die weiteren Kunststofftypen weiterhin fest bleiben. Nach einer gewissen Lösezeit wird die erhaltene Lösung aus dem Kessel abgezogen. Es wird frisches Lösungsmittel zugegeben, das eine Temperatur hat, bei der der nächste Kunststofftyp des Gemenges gelöst wird. Diese Lösungsschritte werden so weiter fortgeführt, bis alle Kunststoffarten in Lösung übergegangen sind. Die Kunststofftypen werden anschließend aus den jeweiligen, abgetrennten Lösungen über die industriell übliche Flash-Verdampfungstechnik zurückgewonnen. Die Lösungszeit beträgt bei diesem Verfahren für jeden Lösezyklus jeweils mindestens eine Stunde, wobei über die Aufheizzeiten und die Lösungsabsaugzeiten in diesem Patent keine Angaben gemacht sind. Diese Zeiten liegen jedoch erfahrungsgemäß pro Lösungszyklus mindestens in der gleichen Größenordnung.

Das bedeutet, daß bei einer industriellen Umsetzung dieses Verfahrens die Durchsatzleistung eines Trennkessels für den Fall, daß das Kunststoffgemenge 3 Kunststofftypen enthält, nur 1/3 desjenigen Kessels ist, bei dem das Kunststoffgemenge sofort zu 100% in Lösung gebracht wird.

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß es pro Kunststoffkomponente einen großen Zwischenlagertank benötigt, damit die Kunststoffaufbereitung am Ende des Prozesses kontinuierlich ablaufen kann.

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Austragen der verschiedenen Lösungen aus dem Lösungsreaktor (Kessel) immer eine relativ hohe Restlösungsmenge zurückbleibt, die um so größer ist, je kleiner das zugeführte Kunststoffgemenge (zur Verkürzung der Lösezeit) gemahlen worden ist. Diese Restlösung enthält gelösten Kunststoff



5 der zuvor gelösten Kunststofftypen und verunreinigt so die folgenden Kunststofflösungen und damit Kunststoffarten. Um diesen Nachteil zu vermeiden, muß das verbleibende Restgemenge mit frischen Lösungsmittel gewaschen werden, was den Nachteil hat, daß es zusätzlichen Zeitaufwand verursacht und eine zusätzliche Lösungsmittelaufbereitung notwendig macht.

10 Zusätzlich hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Lösungsaustrag der ersten Lösungen zusammen mit der Lösung immer auch feinkörnige, feste Kunststoffteilchen der noch nicht gelösten Kunststofftypen ausgetragen werden, die bei einer Flash-Verdampfung in der Aufbereitungsstufe unweigerlich im neu gewonnenen Kunststoff als Verunreinigung auftauchen, wenn nicht vor der Weiterverarbeitung eine Lösungsfiltration zwischengeschaltet wird. Um hier keine zusätzliche Verunreinigung zu erhalten, müßte man in einer industriellen  
15 Anlage pro Kunststofftyp des Gemenges, also pro Lösungstyp, eine separate Filtration einrichten. Die gewonnenen Feststoffe müßten mit Lösemittel als Suspension wieder in den Lösekessel zurückgeführt werden.

Es wird deutlich, daß das die industrielle Umsetzung des Verfahrens des US Patents 5,198,471 wegen der hierfür notwendigen Investitionen sehr teuer sein wird, und aus diesem  
20 Grunde ist bisher in der Praxis noch keine Umsetzung einer industriellen Anlage erfolgt.

Die EP 0 790 277 A1 beschreibt ein Verfahren zum Sortieren von Polymeren, bei dem das Kunststoffgemenge nacheinander in verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar Toluol, THF, Xylol und Ethylbenzol, bei Raumtemperatur bzw. bei 135°C suspendiert wird, um die Kunststofftypen PS, PVC und Polyolefine in Lösung zu bringen und einzeln  
25 wiederzugewinnen. Dabei wird der Kunststoff aus der Lösung über Fällung mit Methanol gewonnen. Um die einzelnen Polyolefinkomponenten wiederzugewinnen, wurde das Gemenge beim Lösen in Xylol nicht bei der einzelnen Temperatur von 135 °C behandelt, sondern bei den Temperaturen 75°C (LDPE-Lösetemperatur), 105°C (Rest-LDPE und HDPE) und 118°C (PP-Lösungstemperatur). Dieses Verfahren hat neben den bereits oben erläuterten  
30 Nachteilen der US-A-5,198,471 noch den Nachteil der unterschiedlichen Lösungsmittel innerhalb derselben Anlage, die sich in Teilen vermischen und daher bei der industriellen Realisierung des Verfahrens eine aufwendige Lösungsmittelaufbereitung notwendig machen.

Bei allen der beschriebenen Verfahren des Standes der Technik wird sich bei Verwendung eines polyolefinsichen Gemenges aus LDPE, HDPE und PP als Ausgangsstoff aufgrund der  
35 verschiedenen Verschmutzungsquellen immer ein LDPE oder HDPE-Blend ergeben, bei dem der PP-Gehalt > 5% ist, bzw. ein PP-Blend mit einem HDPE-Gehalt > 5%.



- 5 In vielen Anwendungsfällen ist jedoch ein Polypropylenanteil  $\geq 5$  Gew.-% in HDPE schädlich, weil Polypropylen in Polyethylen nicht löslich ist und bei steigendem Polypropylenanteil deshalb das Polymerblend versprödet, d.h. die Kerbschlagzähigkeit stark absinkt und die Schweißnahtfestigkeit verloren geht sowie die Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit zunimmt.
- 10 In der deutschen Patentanmeldung 198 06 355.5 wird ein thermisches Trennverfahren für vermischte Polymere beschrieben, in dem durch Temperaturerhöhung zwei flüssige Phasen erzeugt werden, in denen eine reicher an Lösungsmittel und die zweite reicher an Polymeren ist. Insbesondere wird in einer ersten Phasentrennstufe eine polyethylenreiche Phase gebildet, und in einer zweiten Phasentrennstufe wird diese in eine LDPE-reiche Phase und eine HDPE-
- 15 reiche Phase getrennt.

Nach dieser Phasenbildung, besteht die Aufgabe der Phasentrennung darin, die Tröpfchen der beiden Phasen in „geschlossenen“ Phasen zu vereinigen. Diese Phasentrennung ist in der Praxis nur schwer realisierbar.

- Anschließend müssen bei diesem Verfahren noch die Polymere aus der jeweiligen Lösung gewonnen werden. Die Wiedergewinnung der Polymere aus den Lösungen ist in der
- 20 Patentanmeldung 198 06 355.5 nicht beschrieben.

- Bei dem aus der US-A-5,198,471 bekannten Trennverfahren mittels Flash-Verdampfung und anschließender Vakuumextrusion ergibt sich der Nachteil, daß die in dem Kunststoffabfallgemisch vorhandenen unterschiedlichen Zusätze, wie Wachse, Antistatika
- 25 und Stabilisatoren, in unbekannter Menge in den gewonnenen Polymeren zurückbleiben. Gewinnt man das Polymer durch Absenken der Temperatur und Fällung/Kristallisation aus der Lösung, bleiben in der Regel bei richtiger Wahl der Fällungstemperatur der überwiegende Anteil der Wachse, Polymerkettenbruchstücke und Zusätze in der Lösung; ein restlicher Teil fällt jedoch in unbekannter Menge mit dem Polymer aus.

- 30 Ferner entsteht bei einfacher Temperaturabsenkung ein wesentliches Qualitätsproblem dadurch, daß das Polymer in feinsten Pulverform ausfällt, so daß nach der anschließenden Filtrierung der Filterkuchen ca. 50% bis 60% Restfeuchte enthält.

- In dieser hohen Restfeuchte sind wieder in proportionalen Anteilen die oben beschriebenen unerwünschten Zuschlagstoffe enthalten, welche die Qualität des Polymerblends
- 35 beeinträchtigen. Bei einem Polymergemisch, das aus Kunststoffabfällen gewonnen wird,





5 ergibt sich zudem das Problem, daß sich vercrackte Farbstoffe von Verpackungen in den beteiligten Polymerphasen anreichern können. Im Falle einer polyolefinischen Mischung sammeln sich diese in der ersten Phasentrennstufe in der polyethylenreichen Phase, während die Polypropylenphase relativ rein bleibt; in der zweiten Stufe – bei der Trennung von LDPE und HDPE – konzentrieren sie sich in der HDPE-reichen Phase.

10 Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das die oben beschriebenen Nachteile bei der Gewinnung von Polymeren aus einem mehrsortigen Kunststoffgemenge vermeidet. Ziel ist - die Gewinnung von Polymerblends mit einer Reinheit größer 95%, vorzugsweise größer 97%, bei Ausgangsmaterialien, welche Gemische aus Kunststofftypen enthalten, die nicht miteinander verträglich sind (z.B. PP und HDPE);

- 15 - die Gewinnung von Polymerblends mit möglichst geringem Wachs- und Additivgehalt, welche aus den verwendeten Ausgangsmaterialien herrühren;
- die Gewinnung von Polymerblends mit hoher Reproduzierbarkeit der Anteile der Kunststofftypen zur Sicherstellung konstanter technologischer Eigenschaften; und
- eine möglichst einfache Technologie mit hoher Ausbeute.

20 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst.

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen vor, bei dem als Ausgangsstoff eine polyolefine Kunststofffraktion oder eine andere Kunststoffmischung verwendet wird. Der Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht, und die Temperatur der Lösung sowie vorzugsweise auch das Verhältnis aus Lösungsmittel und Kunststoffmenge werden so eingestellt, daß sich wenigstens ein Polymertyp, vorzugsweise möglichst viele der Polymertypen, des Kunststoffgemenges lösen und die Lösung insgesamt eine für die anschließende Fest-Flüssig-Trennung ausreichend niedrige Viskosität hat. Der wenigstens eine gelöste Polymertyp wird anschließend aus der Lösung unter Scherung ausgefällt, um den Polymertyp von sämtlichen anderen Bestandteilen der Lösung, einschließlich der weiteren darin enthaltenen Polymertypen zu trennen.

25

30

Zur Trennung der jeweiligen Polymertypen durchläuft die Lösung jeweils ein- oder mehrstufige Fällungsstufen. Jede Fällungsstufe kann mehrere Abkühlstufen umfassen, um die Lösung zunächst auf eine Transporttemperatur abzukühlen, bei der kein Polymer ausfällt, und um die Lösung anschließend in der nachfolgenden bzw. letzten Abkühlstufe auf eine



- 5 Fälltemperatur abzukühlen, bei der jeweils ein bestimmter Polymertyp unter Scherung ausgefällt wird.

Vorzugsweise wird die Lösung über so viele Fällungsstufen geführt, wie sie gelöste Polymertypen enthält, wobei in jeder Fällungsstufe die Lösung in jeweils einen Polymertyp sowie das Lösungsmittel mit den gelösten verbleibenden Polymertypen,  
10 Polymerbruchstücken, Wachsen, Additiven, Farbstoffen und Restunlöslichkeiten zerlegt wird. Der ausgefällte Polymertyp wird aus der Suspension getrennt, die ihrerseits der nächsten Fällungsstufe zugeführt wird und so weiter, bis alle gesuchten Polymertypen ausgefällt sind.

Bei Untersuchung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich gezeigt, daß eine besonders gute Trennung der Bestandteile des Kunststoffgemisches und besonders reine Endprodukte  
15 erhalten werden, wenn in einer ersten Fällstufe zwei Polymertypen gemeinsam, nämlich Polypropylen und HD-PE unter Scherung ausgefällt werden, die HD-PE-/PP-Fasern mittels Fest-Flüssig-Trennung aus der verbleibenden LD-PE-Lösung getrennt und anschließend das LD-PE aus der LD-PE einerseits auf herkömmliche Weise zurückgewonnen wird und die PP- und HD-PP-Fasern andererseits auf herkömmliche Art getrennt werden.

20 Bei dieser sowie anderen Ausführungsformen der Erfindung können eine oder mehrere der Scher-Fällungsstufen des Gesamtprozesses durch eine Trennstufe für einen oder mehrere der zu trennenden Polymertypen ersetzt werden, in der eine Trennung des betreffenden Polymertyps in der flüssigen Phase unter Ausnutzung einer Mischungslücke durchführt wird. Dabei werden ähnlich wie in dem oben erläuterten Verfahren der Patentanmeldung  
25 198 06 355.5 z.B. zwei flüssige Phasen gebildet, die jeweils eine erhöhte Konzentration verschiedener Polymertypen enthalten, und diese flüssigen Phasen werden in einer Trennflasche, Zentrifuge oder einem Koaleszenzabscheider getrennt, wobei erfindungsgemäß die dabei entstehende, abgetrennte flüssige Polymerblendlösung in einer zusätzlichen Fällungsstufe über Scherfällung oder Scherkristallisation aufbereitet werden kann.

30 Diese alternative Ausführungsform, bei der eine Fällungsstufe für einen bestimmten Polymertyp durch eine Trennstufe unter Bildung von mehreren flüssigen Phasen ersetzt wird, kann aus prozeßtechnischer Sicht günstig sein, wie unten noch genauer erläutert ist.

Obwohl die Fällung von Polymeren aus Lösung unter Schereinwirkung aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt ist, um fasrige Strukturen herzustellen (siehe z.B. die DE-A-  
35 196 18 330), wurde dieses Verfahren doch noch nie zur Trennung von mehreren



- 5 Polymertypen aus einem Kunststoffgemisch und insbesondere aus einem Kunststoffabfallgemisch eingesetzt. Bei der Erfindung hat sich jedoch überraschend gezeigt, daß die Trennung von Polymeren mittels Scherfällung eine Faserstruktur mit einer sehr geringen Restfeuchte und einer großen Reinheit ergibt, die den Produkten überlegen ist, welche mit den herkömmlichen Verfahren erhalten werden.
- 10 Vorzugsweise wird die Lösung vor der Trennung der gelösten Polymertypen in einer ein- oder mehrstufigen mechanischen Fest-Flüssig-Trenneinrichtung weitgehend von anorganischen Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen, ungelösten Kunststoffen und dergleichen gereinigt. Nach der Trennung der verschiedenen Polymertypen werden die einzelnen Polymertypen als Polymerblend mittels einer Fest-Flüssig-Trenntechnik in
- 15 entsprechenden Waschstufen nachgereinigt und z.B. durch nachgeschaltete Entgasungsextrusion oder Vakuumtrocknung mit nachgeschalteter Extrusion zurückgewonnen. Die im Lösungsmittel gelösten niedermolekularen Polymerbruchstücke und Wachse werden mittels Destillation aus der Lösung in einem separaten Lösungsmittel-
- 20 Aufbereitungskreislauf zurückgewonnen und können bei entsprechender Aufbereitung als Wachse abgesetzt werden.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung ist im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsformen mit Bezug auf die Zeichnung näher erläutert. In den Figuren zeigt:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- 25 Fig. 2 eine vergrößerte Darstellung einer möglichen Ausführungsart eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;
- Fig. 3 eine alternative Ausführungsform eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;
- 30 Fig. 4 eine schematische Darstellung einer anderen Ausführungsform einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Fig. 5 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens; und
- Fig. 6 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung einer modifizierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens; und



- 5 Fig. 7 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung noch einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im folgenden in bezug auf die Aufbereitung von Mischkunststoffen des Dualen System Deutschland beschrieben, insbesondere in bezug auf die die Trennung der polyolefinen Anteile der Mischkunststoffraktion. Die Erfindung ist  
10 jedoch in entsprechender Weise auf alle anderen Arten von Kunststoffmischungen anwendbar.

Der polyolefinische Anteil der Mischkunststoffraktion des Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt) besteht insgesamt aus etwa 20 bis 30% Polypropylen und etwa 35 bis 55% LDPE und HDPE aus Verpackungen in wechselnden Mengenanteilen. Bei den bisher erfaßten  
15 Mengen wurden dabei HDPE-Anteile zwischen 15 und 35 Gew.-% und LDPE-Anteile zwischen 10 und 35 Gew.-% ermittelt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 5 dargestellt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, dessen Ablauf schematisch in Fig. 5 wiedergegeben ist, wird als Ausgangsstoff eine Mischung aus PP, LDPE, LLDPE und HDPE verwendet, siehe Schritt  
20 10. Dieser Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel, wie Testbenzin oder N-Hexan, in Verbindung gebracht und bei erhöhten Temperaturen, z.B. etwa 140°C, vollständig gelöst, siehe Schritt 12. Anstelle von Testbenzin oder N-Hexan können als Lösungsmittel beispielsweise auch Dekalin oder Xylol verwendet werden. Ein günstiger Wert für die Einstellung der Polymerkonzentration in dem Lösungsmittel liegt bei etwa 20%.  
25 Anschließend wird die Lösung mittels Filtration, Zentrifugieren oder andere mechanische Trennungstechniken in einer oder mehreren Stufen von den unlöslichen Bestandteilen gereinigt, siehe Schritt 14. Diese unlöslichen Bestandteile sind bei den hier speziell betrachteten gebrauchten Kunststoffverkaufsverpackungen in der Regel anorganische Restverschmutzungen, ungelöste Zelluloseanteile, PVC-, PET- oder PS-  
30 Verpackungsmaterialien, Papierfasern, nicht-polyolefinische Verpackungen und anorganische Füllstoffe und dergleichen. Nach diesem mechanischen Reinigungsschritt besteht die Lösung zu 99% oder mehr aus dem Lösungsmittel und den gelösten polyolefinischen Kunststoffen PP, HDPE, LDPE und LLDPE (die im folgenden zu LDPE zusammengefaßt sind).

Gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 5 dargestellt ist, werden im  
35 folgenden die einzelnen Polymertypen über Kristallisation unter gleichzeitiger Schereinwirkung nacheinander aus der Lösung gefällt, um die einzelnen Polymertypen zu





5 trennen und Wachse, Polymerkettenbruchstücke und möglichst viele Farb- und Füllstoffe in der Lösung zu halten. Hierzu wird die im Schritt 14 gereinigte Lösung nacheinander bei drei verschiedenen Fälltemperaturen, welche empirisch ermittelt werden, unter Scherung gefällt. In einer ersten Fällungsstufe, die im Schritt 16 dargestellt ist, wird die Lösung auf eine Temperatur T1 abgekühlt, und HDPE wird unter Scherung ausgefällt. In einer Fest-Flüssig-  
 10 Trennstufe wird das HDPE aus der Lösung getrennt, so daß für die weiteren Verarbeitungsschritte ausgefälltes, faserförmiges HDPE einerseits und die HDPE-Restlösung andererseits getrennt vorliegen, siehe Schritt 18.

Das faserförmige, ausgefällte HDPE wird im Schritt 20 in einer Entgasungsschnecke entgast, so daß sich im Schritt 22 ein Polymerblend mit einem HDPE-Gehalt von 95% und einem PP-  
 15 Gehalt  $\leq 3\%$  ergibt.

Die nach der Abtrennung des HDPE verbleibende Suspension wird auf eine zweite, niedrigere Fälltemperatur T2 abgekühlt, um PP unter Scherung auszufällen, siehe Schritt 24. Ähnlich wie im Schritt 18 wird dann im Schritt 26 die Lösung mit den ausgefällten PP-Fasern einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, so daß man die PP-Fasern einerseits und die  
 20 Restsuspension, aus der das PP ausgefiltert wurde, andererseits erhält, siehe Schritt 26.

Das ausgefällte PP wird wiederum in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 28, so daß sich ein Polymerblend mit einem PP-Gehalt von 95% und einem HDPE-Gehalt  $\leq 3\%$  ergibt, siehe Schritt 30.

Die nach der Abtrennung des PP verbleibende Suspension wird nun in einer dritten Stufe auf  
 25 eine dritte, nochmals niedrigere Fälltemperatur T3 abgekühlt, um unter Scherung das LDPE auszufällen, siehe Schritt 32. Die Lösung mit dem ausgefällten LDPE wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, siehe Schritt 34, und die daraus gewonnenen LDPE-Fasern werden in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 36, wodurch sich ein Polymerblend ergibt, das zu etwa 95% LDPE enthält. Das zurückbleibende Lösungsmittel wird im Schritt 40  
 30 aufgearbeitet, um das Lösungsmittel von Wachsen, Zusätzen und anderen Verunreinigungen zu reinigen.

Fig. 5 stellt lediglich die Grundzüge der Erfindung dar, welche in ihrer konkreten Ausgestaltung zahlreiche Modifikationen und Verfeinerungen erfahren kann.

Bei der Fällung unter Scherung muß berücksichtigt werden, daß die Wahl des eingesetzten  
 35 Lösungsmittels und der Schergeschwindigkeit die genaue Lage der Ausfälltemperaturen der



5 einzelnen Polymertypen stark beeinflussen. Es muß darauf geachtet werden, daß die Ausfälltemperaturen für die verschiedenen Polymertypen ausreichend weit auseinander liegen, damit eine eindeutige Trennung der Polymertypen sichergestellt werden kann. Im Fall der hier betrachteten polyolefinischen Kunststofffraktion aus LDPE, HDPE und PP hat sich  
 10 überraschend ergeben, daß das Trennverfahren durch Kristallisation unter gleichzeitiger Scherung eine bessere Trennung der Kunststofffraktion in die einzelnen Komponenten ermöglicht als das selektive Löseverfahren der oben beschriebenen US-A-5,198,471, wie man der folgenden Tabelle leicht entnehmen kann:

Lösungsmittel	Lösetemperatur bei dem Verfahren der US 5,198,471 (°C)			Fälltemperatur bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (°C)		
	LDPE	HDPE	PP	LDPE	HDPE	PP
Testbenzin	70-75	96-103	100-113	67-70	95-100	78-86
Dekalin	80-90	115-130	130-140	50-60	90-100	70-80
n-Hexan	>100	>100	>100	70-80	100-110	80-110

Aus der obigen Tabelle wird deutlich, daß sich bei dem selektiven Löseverfahren der US-A-  
 15 5,198,471 die Temperaturbereiche für das Lösen von HDPE und PP überschneiden, so daß eine selektive Lösung praktisch nicht möglich ist. Dagegen haben die Fälltemperaturbereiche für die verschiedenen Polymertypen HDPE und PP bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Abstand von ca. 9 bis 10 °C, während die Fälltemperaturbereiche für die Polymertypen PP und LDPE für die hier betrachteten Lösungsmittel einen Abstand von etwa 8 bis 9 °C  
 20 haben.

Nicht nur hat sich bei der Erfindung ergeben, daß eine vollständige Trennung der Fälltemperaturbereiche für die einzelnen Polymertypen möglich ist, wodurch erst eine wirkliche selektive Trennung der Polymertypen realisiert werden kann, sondern im Gegensatz zu dem Löseverfahren des Standes der Technik, bei dem die Lösetemperatur des PP oberhalb  
 25 derjenigen des HDPE liegt, sind die Fälltemperaturen für PP bei den hier verwendeten Lösungsmitteln, Testbenzin und Dekalin, niedriger als diejenigen des HDPE. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist somit mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Kristallisation unter Scherung nicht nur eine wesentlich bessere selektive Trennung der verschiedenen Polymertypen eines Kunststoffgemisches möglich, sondern diese Trennung erfolgt auch in



5 ganz anderen Temperaturbereichen und in einer anderen Reihenfolge als beim Stand der Technik.

Bei der erfindungsgemäßen Fällung unter Scherung erhält man ein Polymerpulver, dessen Struktur faserartig ist, wobei diese Fasern eine shishkebab-artige Gestalt haben können. Durch diese Faserstruktur, die sich bei der Kristallisation einstellt, ergibt sich der weitere  
10 Vorteil, daß das abgetrennte Polymer nach der Filtration (Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 18, 26 bzw. 34) eine sehr geringe Restfeuchte hat, die sogar unterhalb von 10 Gew.-% liegen kann. Korrespondierend zu dieser niedrigen Restfeuchte ist auch der Anteil der Wachse und sonstigen Zuschlagsstoffe in dem gewonnenen Polymerpulver sehr gering, also die Reinheit des gewonnen Polymerpulvers hoch, wobei der Anteil der restlichen Wachse,  
15 Zuschlagstoffe und dergleichen durch einfache Wäsche des Polymerpulvers mit reinem Lösungsmittel und Filtrierung des entstehenden Blends weiter reduziert werden können.

Nach den bisherigen Erkenntnissen beeinflussen die Menge und Art der Wachse und weiteren Zusatzstoffen in dem Kunststoffgemisch sowie die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Polymertypen die genaue Lage und das Verhältnis der einzelnen  
20 Fälltemperaturbereiche zueinander und somit die Trennschärfe bzw. die Reinheit, mit der die einzelnen Polymertypen voneinander getrennt und wiedergewonnen werden können, nur wenig. Wesentlich entscheidendere Faktoren sind die Wahl des Lösungsmittels, der Temperatursteuerung und der Schergeschwindigkeit sowie deren Verteilung.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schematisch in dem Ablaufdiagramm  
25 der Fig. 6 gezeigt.

Grundsätzlich ist es möglich, wie in Fig. 5 dargestellt, die einzelnen Polymertypen nach und nach durch die hintereinander geschalteten Fällungsstufen unter Scherung auszufällen und somit zu trennen; aus prozeßtechnischer Sicht kann es jedoch wegen der Verschmutzung der Polymere in dem Ausgangsmaterial mit verschiedenen Farbstoffen, Pigmenten und  
30 dergleichen günstiger sein, das beschriebene Verfahren zu modifizieren. Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 6 dargestellt ist, wird daher vorgeschlagen, zunächst das Polypropylen mit einem anderen Verfahren aus dem Kunststoffgemenge aus PP, HDPE und LDPE zu lösen und erst anschließend die verbleibenden beiden PE-Typen, LDPE und HDPE, über Scherfällung zu trennen. Hierzu eignet sich das in der Patentanmeldung 198  
35 06 355.5 beschriebene Verfahren.



5 Der Erfinder hat nämlich erkannt, daß bei der Trennung der PP-Phase von den PE-Phasen über Löslichkeitslücken bei höherer Temperatur die Farbstoffe und Pigmente sich in der PE-Phase ansammeln, so daß eine fast reine PP-Phase entsteht. Sollen also nicht nur die einzelnen Polymer- oder Polyolefintypen mit möglichst hoher Polymerreinheit aus einer Kunststofffraktion getrennt werden, sondern auch mit einer möglichst hohen Reinheit von  
 10 Farbstoffen, Pigmenten und dergleichen, dann schlägt die Erfindung in Abwandlung des in Fig. 5 dargestellten Verfahrens ein zweistufiges Trennverfahren vor.

In der ersten Stufe dieses Verfahrens laufen zunächst die Schritte 10 bis 14 wie oben mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben ab. Im Schritt 42 wird die Lösung auf eine solche Temperatur eingestellt, daß sich eine Phasentrennung aufgrund einer Mischungslücke bei höher  
 15 Temperatur ergibt. Dieses Verfahren ist ausführlicher in der Patentanmeldung 198 06 355.5 beschrieben, auf die Bezug genommen wird.

Bei Verwendung z.B. des Lösungsmittels N-Hexan wird im Schritt 42 die Lösung, welche z.B. eine Polymerkonzentration von 20 Gew.-% enthalten kann, auf eine Temperatur größer als 170°C, vorzugsweise zwischen 180°C und 210°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur setzt  
 20 sich im oberen Teil einer dem Lösekessel nachgeschalteten Trennflasche nach etwa 40 Minuten eine polypropylenreiche Phase ab, die einfach abgezogen werden kann, siehe Schritt 44, wobei der Überdruck des Lösungsmittels Hexan die hierzu notwendige Treibkraft liefert. Die abgezogene PP-reiche Lösung oder Phase enthält neben dem Polymer Polypropylen noch geringe Anteile LDPE und HDPE, insgesamt etwa 4,7% bei Verwendung eines  
 25 Kunststoffgemischs von etwa 51% PP, 43% LDPE und 16% HDPE als Ausgangsstoff, sowie Wachse und andere Additive (etwa 1,6% bei Verwendung des obengenannten Gemisches als Ausgangsstoff). In der unteren Phase erhält man bei demselben Kunststoffgemisch als Ausgangsstoff ein Polymerblend mit etwa 3,2% PP und 37,1% LDPE und HDPE sowie etwa 1,5% Wachse und andere Zusätze, siehe Schritt 46.

30 Bei dieser Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun die im Schritt 44 erhaltene polypropylenreiche Phase zunächst mechanisch mittels Zentrifugieren, Filtrieren oder dergleichen gereinigt, siehe Schritt 48, um Farbstoffe und Restunlöslichkeit zu entfernen, siehe Schritt 50. Die gereinigte polypropylenreiche Phase wird vorzugsweise nicht, wie beim Stand der Technik, über Flashverdampfung und nachgeschaltete Entgasungsextrusion  
 35 zurückgewonnen, sondern gemäß der Erfindung mittels Scherfällung weiterverarbeitet, so daß die in der Lösung noch enthaltenen Polymertypen als Polymerpulver mit einer Shishkebab-Faserstruktur ausfallen.





- 5 Bei dem in Fig. 6 gezeigten Ausführungsbeispiel wird die gereinigte, PP-reiche Phase zunächst auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, um unter Scherung das restliche HDPE in der Lösung auszufällen, siehe Schritt 52. Die so erhaltene Suspension wird im Schritt 54 mit einem Fest-Flüssig-Trennverfahren in die HDPE-Fasern (HDPE-Feuchtgut), siehe Schritt 56, und das PP-reiche Lösungsmittel, siehe Schritt 58, getrennt.
- 10 Die bei der Fest-Flüssig-Trennung des Schritts 54 erhaltene PP-reiche Lösung wird auf eine zweite Fälltemperatur T2 abgekühlt, bei der unter Scherung Polypropylen ausgefällt wird, siehe Schritt 60. Die dabei entstehende Suspension wird wiederum in einer Fest-Flüssig-Trennstufe in ihre Bestandteile Polypropylen und Lösungsmittel aufgeteilt, siehe Schritt 62.
- Die oben beschriebenen Schritte 52 bis 62 zur Trennung von HDPE und PP durch Scherfällung bei den Fälltemperaturen T1 bzw. T2 entsprechen im wesentlichen den Schritten 15 16 bis 26 des in Fig. 5 dargestellten Verfahrensablaufs. Die bei der Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 54 bzw. 62 erhaltenen HDPE- bzw. PP-Fasern werden ebenso wie bei dem in Fig. 5 dargestellten Verfahren anschließend noch einer Entgasung in einer Entgasungsschnecke unterzogen, um dem Polymerpulver die Restfeuchte zu entziehen.
- 20 Auch die bei der Phasentrennung in Schritt 42 gewonnene polyethylenreiche Phase wird im wesentlichen wie schon mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben weiterverarbeitet. Zunächst wird die polyethylenreiche Phase 46 erneut mit Lösungsmittel angereichert, um wieder einen etwa 20%-igen Polymeranteil in dem Lösungsmittel herzustellen. Zur Abtrennung von Farbstoffen, Restunlöslichkeiten und dergleichen wird die im Schritt 64 erzeugte Lösung im Schritt 66 unter Zugabe von frischem Lösungsmittel einer weiteren mechanischen Reinigung, z.B. 25 mittels Zentrifugieren, unterzogen. Die gereinigte Lösung wird im Schritt 68 auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, und unter Scherung fällt HDPE aus. Die Suspension mit den HDPE-Fasern wird im Schritt 70 getrennt, wobei man HDPE-Fasern 72 einerseits und eine Restlösung andererseits erhält, welche im Schritt 74 auf die dritte Temperatur T3 abgekühlt 30 wird, um unter Scherung LDPE auszufällen. Diese zuletzt beschriebenen Schritte entsprechen im wesentlichen den Schritten 16 und 18 sowie 32 des mit Bezug auf Fig. 5 beschriebenen Verfahrens. Bei der Scherfällung des Schrittes 74 erhaltene LDPE-Suspension wird dann ähnlich wie in den Schritten 34 bis 40 der Fig. 5 weiterverarbeitet. Den Schritten 56 bzw. 72 aus Fig. 6 folgen Verfahrensschritte, die den Schritten 20 und 22 in Fig. 5 entsprechen, und dem Verfahrensschritt 62 in Fig. 6 folgen den Schritten 26 bis 30 aus Fig. 5 entsprechende 35 Verfahrensschritte. Oder anders gesagt, das modifizierte Verfahren, das in Fig. 6 dargestellt ist, läuft grundsätzlich wie das Verfahren der Fig. 5 ab, abgesehen davon, daß die



- 5 Ausgangslösung zunächst in eine PP-reiche Phase und eine HDPE-reiche Phase aufgetrennt wird.

Neben der ausgezeichneten Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Trennen der verschiedenen Polymertypen hat sich, wie bereits erläutert, gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Restfeuchte der Polymerfasern unter 10% gehalten werden  
 10 kann und nicht, wie beim Stand der Technik etwa 60 Gew.-% beträgt. Um die Produktreinheit zu erhöhen, können die gewonnen Polymerfasern (Filterkuchen) mit reinem Lösungsmittel gewaschen und wieder entfeuchtet werden; da dies ein Verfahren des Standes der Technik ist, wird es hier nicht weiter erläutert. Wegen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich verbesserten Entfeuchtung und größeren Reinheit der unter Schereinwirkung gefällten  
 15 Polymere kann bei der Erfindung jedoch auf diesen zusätzlichen Waschvorgang verzichtet werden, weil insbesondere in den gewonnenen Polymerblends nur minimale Fremdpolymermengen enthalten sind.

Das abgewandelte Verfahren, das in Abbildung 6 dargestellt ist und bei dem, allgemein gesprochen, die Abtrennung wenigstens eines bestimmten Polymertyps statt durch  
 20 Scherfällung durch Phasentrennung erfolgt, hat den zusätzlichen Vorteil, daß der größte Teil der Farbstoffe und anderen Verunreinigungen bei der Phasentrennung in der PE-reichen Phase bleibt, während die PP-reiche Phase weitgehend frei von solchen Verunreinigungen ist.

Ein weiterer besonderer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Fällungskristallisation zweistufig erfolgt, wobei die Lösung zunächst auf eine möglichst  
 25 niedrige, aber sichere Transporttemperatur abgekühlt wird, bei der sicher kein Polymer ausfällt und die Scherfällung dann bei einer vorgegebenen Fälltemperatur erfolgt, um mit geringerem Energieaufwand und bei präzise einstellbaren Fälltemperaturen die Trennung der Polymertypen vorzunehmen.

Fig. 7 zeigt nochmals eine Modifikation des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Trennen  
 30 polyolefinischer Kunststoffgemische.

Untersuchungen an dem erfindungsgemäßen Verfahren, die jedoch erst vorläufige Ergebnisse liefern konnten, haben gezeigt, daß zumindest bei der Scherfällung mittels MIG-Rührer in einem Kessel (wie weiter unten noch beschrieben ist) bei solchen Scherraten, bei denen die Fälltemperaturen der einzelnen Polymerarten, HDPE, PP, und LDPE, gemäß der obigen  
 35 Tabelle in der entsprechenden Reihenfolge bei etwa 100°C, 80°C und 75°C liegen, nicht unter



5 allen Bedingungen Kunststoffpulver anfällt, welches leicht abfiltriert werden könnte, sondern  
das sich Gele bilden können, die hoch lösungsmittelhaltig und schwer weiterzuverarbeiten  
sind. Um eine solche Gelbildung zu verhindern, müssen höhere Scherraten gewählt werden,  
bei denen die Fälltemperaturen von PP und HDPE jedoch so nah beieinander liegen, daß Ihre  
Trennung in Polymerblends mit sehr hoher (größer gleich 95%) Reinheit nur schwer möglich  
10 ist. Für den Fall der Gelbildung wird daher in diesen Fällen ein alternatives Trennverfahren  
gemäß Figur 7 vorgeschlagen, daß im folgenden mit Bezug auf Figur 7 erläutert ist.

Bei der in Figur 7 gezeigten Ausführungsform wird zunächst das Kunststoffausgangsmaterial,  
daß insbesondere PP, LDPE und HDPE enthält, wie bei den zuvor beschriebenen  
Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst. In einer ersten mechanischen  
15 Trennstufe, die einen Filter, Dekanter, eine Zentrifuge oder dergleichen aufweisen kann,  
werden unlösliche Bestandteile, Schwergut und dergleichen abgetrennt.

Dann wird die Lösung wie bei der Ausführungsform der Figur 5 in eine erste Fällstufe  
geführt, und bei einer Fälltemperatur von etwa 60-70°C werden Polypropylen und HDPE  
gemeinsam unter scheren ausgefällt, so daß nur das LDPE in der Lösung gelöst bleibt.  
20 Dadurch entsteht eine LDPE-Lösung mit PP-/HDPE-Faser darin, die mittels einer Fest-  
Flüssig-Trennung getrennt werden können.

Die Restlösung, die als Hauptbestandteil nur noch gelöstes LDPE enthält, kann auf  
herkömmliche Weise weiterverarbeitet werden, um das LDPE daraus zu gewinnen,  
insbesondere durch Entgasung oder Schwerkristallisation, wie in den Figuren 5 oder 6  
25 gezeigt.

Die PP- und HDPE-Fasern werden anschließend ebenfalls wie beispielsweise in den Figuren  
5 oder 6 beschrieben getrennt, d.h. beispielsweise durch eine Flüssig-Flüssig-Trennung  
gemäß der deutschen Patentanmeldung 198 06 355.5 oder durch Scherkristallisation, wie  
oben beschrieben.

30 Die übrigen Schritte der Entgasung, Lösungsmittelaufarbeitung, Abtrennung von Wachsen,  
Lösungsmitteln, Additive etc. können wie oben beschrieben durchgeführt werden.

Die Ausführungsform der Figur 7 hat, wie bereits erläutert, den Vorteil, daß unter allen bisher  
bekannten Prozeßbedingungen die Gelbildung durch höhere Scherraten verhindert werden  
kann, wobei dann die gemeinsam ausgefällten Bestandteile PP und HDPE vorzugsweise



- 5 durch Flüssig-Flüssig-Trennung voneinander getrennt werden. Hierzu werden die Fasern bei etwa 140°C erneut gelöst und anschließend bei etwa 170-200°C in einer Zentrifuge getrennt.

Das beschriebene Verfahren arbeitet zuverlässig und ergibt Polymerblends hoher Reinheit.

Fig. 1 zeigt einen Fällungskessel, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

- 10 Fig. 1 zeigt den Fällkessel 100 mit einer Rühreinrichtung 102, die in einer Ausführungsform aus einem MIG-Rührer besteht, einer Zuführleitung 104 für Lösungsmittel und einem Scherkopf 106, der über eine Antriebswelle 108 und einen Motor 110 angetrieben wird. In dem Fällkessel 100 befindet sich eine Suspension oder Lösung 112 aus Lösungsmittel, Polymeren, gelösten Wachsen und Polymerbruchstücken sowie Reststoffen. Die Lösung wird
- 15 über einen ersten Wärmetauscher 114 zugeführt, der einen Zu- und einen Ablauf für das Kühlmedium aufweist. Ein zweiter Wärmetauscher 116 dient zur Einstellung einer vorgegebenen, konstanten Temperatur im Fällkessel 100. Dieser zweite Wärmetauscher 116 ist vorzugsweise ein Brüdenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung und Anschluß an ein Vakuumsystem sein.
- 20 Die Arbeitsweise des in Fig. 1 gezeigten Fällkessels ist im folgenden beispielhaft für die Trennung von PP aus einer polypropylenreichen Lösung mit Testbenzin als Lösungsmittel beschrieben. Dieselbe Anordnung kann jedoch selbstverständlich bei geeigneter Wahl der Parameter, insbesondere der Temperatur und der Schergeschwindigkeit, für die Trennung jedes Polymertyps mit jedem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden.
- 25 Im vorliegenden Beispiel wird eine polypropylenreiche Lösung, die eine Temperatur größer gleich 170°C aufweist, mit Testbenzin als Lösungsmittel, über den ersten Wärmetauscher 114 geführt und in einer ersten Verfahrensstufe auf eine Temperatur abgekühlt, die etwas oberhalb der ersten Fälltemperatur liegt, als z.B. auf etwa 130°C, so daß kein Kunststoffpolymer ausfällt und den Wärmetauscher 114 verstopft. Die auf diese Temperatur abgekühlte Lösung
- 30 wird über das Rohr 104 unter den Flüssigkeitspegel der Suspension 112 gefördert. Das Rohr 104 mündet in einer Ausführungsform offen im unteren Bereich des Kessels, in einer anderen Ausführungsvariante bei dem Scherkopf 106, wobei zwei verschiedene Ausführungsformen des Scherkopfes in den Fig. 2 und 3 dargestellt sind.

- In beiden Figuren erkennt man, daß das Rohr 104 an einem Scherspalt 120 bzw. 122 des
- 35 Scherkopfes 106' bzw. 106'' mündet. Dieser Scherspalt 120 bzw. 122 kann konisch oder





5 flach abgebildet sein, wie man in den Fig. 2 und 3 sieht. Der Scherkopf 106, 106', 106'' kann sowohl eine glatte als auch eine strukturierte Oberfläche aufweisen, wobei sich als Oberflächenstruktur eine schneckenstegartige Ausbildung anbietet, um das gefällte Polymerpulver sicher aus dem Spalt 120, 122 herauszutransportieren.

10 Die auf etwa 130°C vorgekühlte Lösung kühlt bei diesem zweistufigen Verfahren beim Austritt aus dem Rohr 104 und Eintritt in den Fällkessel 105 schlagartig auf die eingestellte Fälltemperatur ab, die für die Fällungskristallisation der polypropylenreichen Lösung mit dem Lösungsmittel Testbenzin zwischen etwa 78°C und 86°C liegt.

15 Die mit der Lösung in den Fällkessel 100 eingetragene zusätzliche Wärme wird mittels Brüdenverdampfung über den zweiten Wärmetauscher 116 aus dem System abgeführt, wodurch sichergestellt wird, daß in dem Fällkessel 100 stets die vorgegebene konstante Temperatur für die Fällkristallisation des gewünschten Polymertyps mit ausreichender Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$  auch im großtechnischen Maßstab eingehalten wird. Diese Genauigkeit wird dabei dadurch erreicht, daß zur Temperaturregelung als Führungsgröße der Kesseldruck verwendet wird, der in diesem System im thermodynamischen Gleichgewicht  
20 mit der Flüssigkeitstemperatur steht. Bei Temperaturen, die unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Normaldruck liegen, wird deshalb zur Siedekühlung der entsprechende Unterdruck mit Hilfe von Vakuumpumpen erzeugt.

Wenn in dem Zuführrohr 104 ein ausreichend großer Überdruck im Verhältnis zu dem Druck der Suspension in dem Fällkessel 100 erzeugt werden kann, kann die erfindungsgemäße  
25 Scherung auch durch eine entsprechend gestaltete Düse (nicht gezeigt) am Ende des Rohres 104 erzeugt werden, so daß die Lösung beim Eintritt in den Fällkessel 100 die gewünschte Schergeschwindigkeit besitzt. Der in der Zeichnung dargestellte Scherkopf 106 kann dann weggelassen werden.

30 In Fig. 1 ist noch ein Suspensionsablauf 118 dargestellt, über den die Suspension mit dem ausgefällten Polymertyp für die Fest-Flüssig-Trennung abgezogen werden kann.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform des Fällkessels zur Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei entsprechende Komponenten mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet sind. Grundsätzlich ist der Fällkessel ähnlich wie in Fig. 1 aufgebaut, wobei der Lösungszuführung über das Rohr 104 noch eine Mischdüse 130 und  
35 eine Fest-Flüssig-Trennstufe 132 vorgeschaltet sind. Bei dieser Ausführungsvariante wird ein



- 5 Teil der Suspension in dem Fällkessel 100 über eine Naßmühle 134 und eine Pumpe 136 der Mischdüse 130 zugeführt und mit einer etwa gleich großen Menge der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung durchmischt. Der Vorteil dieser weiteren Ausführungsform wird anhand des folgenden Beispiels deutlich werden.
- 10 Im Wärmetauscher 114 wird eine polypropylenreiche Lösung zugeführt, die dort auf beispielsweise 114°C abgekühlt und an die Mischdüse 130 weitergeleitet wird. Eine gleich große Suspensionsmenge aus dem Fällkessel 100, die eine Temperatur von etwa 78°C hat, wird ebenfalls zur Mischdüse 130 geführt, so daß sich in der Mischdüse eine Mischtemperatur von ca. 96°C einstellt. Als Lösungsmittel wird Testbenzin verwendet. Da, wie oben erläutert,
- 15 bei Verwendung von Testbenzin als Lösungsmittel HDPE im Temperaturbereich von 95 bis 100°C ausfällt und die Mischdüse 130 (die auch als Dispergator ausgebildet sein kann) eine Scherwirkung erzeugt, fällt das restliche HDPE in der PP-reichen Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung aus und kann über die Fest-Flüssig-Trennstufe 132 aus der PP-reichen Lösung herausgetrennt werden, bevor diese zur Fällung in den Fällkessel 100 dosiert wird.
- 20 Diese Maßnahme hat mehrere Vorteile. Zunächst kann der Temperaturunterschied zwischen der Suspension in dem Fällkessel 100 und der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung ausgenutzt werden, um in einer Vorstufe, nämlich in der Mischdüse 130, Rest-HDPE aus der Lösung zu trennen, und zusätzlich erleichtert die dabei entstehende nochmalige Vor-
- 25 Kühlung der Lösung, bevor diese in den Fällkessel 100 gelangt, das Konstanthalten der Temperatur in dem Fällkessel 100, weil weniger große Temperaturunterschiede ausgeglichen werden müssen.

In dem Fällkessel 100 selbst wird über den zweiten Wärmetauscher 116 mittels Brüdenverdampfung die Temperatur dann leicht bis auf eine Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$  konstant auf der unteren Fälltemperatur von 78°C für PP gehalten. Die Überschußwärme kann über das

30 Kondensatorkühlwasser abgekühlt werden.

Bei dem in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel kann im Fällkessel 100 die gewünschte Scherung mit Hilfe von MIG-Rührerarmen 138 eingestellt werden. Die in dem Fällkessel 100 erzeugte Suspension wird entweder über die Naßmühle 134 und die Pumpe 136 zur Mischdüse 130 zurückgeführt, oder über den Suspensionsablauf 140 einer Fest-Flüssig-

35 Trennstufe zugeführt werden.



- 5 Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und den Figuren offenbarten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in den verschiedenen Ausgestaltungen von Bedeutung sein.



Ansprüche

1. Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen, mit einer polyolefinen Kunststofffraktion oder einer Kunststoffmischung als Ausgangsstoff, bei dem der Ausgangsstoff mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht und die Temperatur des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt wird, daß sich eine Lösung mit wenigstens einem gelösten Polymertyp bildet, dadurch  
gekennzeichnet, daß der gelöste Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird, um den Polymertyp von anderen Bestandteilen der Lösung zu trennen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung über wenigstens eine Fällungsstufe geführt wird, die mehrere Abkühlstufen umfaßt, wobei die Lösung in einer ersten Abkühlstufe auf eine Transporttemperatur abgekühlt wird, bei der kein Polymer ausfällt, und in einer nachgeschalteten Abkühlstufe unter Schereinwirkung auf eine Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der die Lösung in den Polymertyp und das Lösungsmittel mit darin enthaltenen Reststoffen zerlegt wird.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Temperatur und das Verhältnis des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt werden, daß in der Lösung mehrere Polymertypen gelöst werden.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens 2 flüssige Phasen bilden, die jeweils wenigstens einen Polymertyp in erhöhter Konzentration enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Phasen getrennt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus wenigstens einer der beiden getrennten Phasen der Polymertyp, der darin in erhöhter Konzentration enthalten ist, unter Scherung ausgefällt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens eine obere und eine untere flüssige Phase bilden, wobei die obere Phase eine erhöhte





- 5 Polypropylenkonzentration und die untere Phase eine erhöhte Polyethylenkonzentration aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung und Trennung der wenigstens zwei flüssigen Phasen erfolgt, bevor oder nachdem wenigstens ein Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung über mehrere Fällstufen geführt wird, die jeweils eine Fälltemperatur haben, bei der jeweils einer der Polymertypen ausfällt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Fällstufen der Anzahl der gelösten Polymertypen entspricht.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in einer ersten Fällstufe auf eine erste Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der im wesentlichen nur ein erster Polymertyp ausfällt, dieser erste Polymertyp aus der Lösung getrennt wird, und die verbleibende Lösung in einer zweiten und gegebenenfalls in einer dritten Fällstufe auf eine zweite bzw. eine dritten niedrigere
- 20 Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der wenigstens ein zweiter bzw. ein dritter Polymertyp ausfällt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymertyp im wesentlichen HDPE, der zweite Polymertyp im wesentlichen PP und der dritte Polymertyp im wesentlichen LDPE ist.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymertyp im wesentlichen PP, der zweite Polymertyp im wesentlichen HDPE und der dritte Polymertyp im wesentlichen LDPE ist.
14. Verfahren nach Ansprüchen 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Ausfällen jeweils eines Polymertyps, eine Fest - Flüssigtrennung der dabei entstehenden Suspension durchgeführt wird und die Restlösung der nächsten Fällstufe
- 30 zugeordnet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung in einer Zentrifuge so eingestellt wird, daß sich eine obere und eine untere flüssige Phase bilden, die derart getrennt werden können.



- 5 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die polypropylenreiche Phase einer ersten Fällstufe zugeführt wird und bei einer ersten Fälltemperatur das PP unter Scherung ausgefällt wird; die polyethylenreiche Phase einer zweiten Fällstufe zugeführt wird und bei einer zweiten Fälltemperatur das HDPE unter Scherung ausgefällt wird, das HDPE aus der Lösung isoliert wird, und  
10 anschließend in einer dritten Fällstufe das LDPE bei einer dritten Fälltemperatur, die niedriger ist als die zweite Fälltemperatur, unter Scherung ausgefällt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß das gelöste Polypropylen und HDPE bei einer Fälltemperatur unter Scherung aus der Lösung ausgefällt werden.
- 15 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß eine Fest/Flüssig-Trennung der dabei entstehenden Suspension zur Trennung des PP und des HDPE aus der Lösung durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß LDPE aus der Restlösung, insbesondere durch Scherung oder Lösungsmittel-Verdampfung,  
20 gewonnen wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17-19, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß das PP und das HDPE erneut gelöst und getrennt werden.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 – 20, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Polymertypen in den flüssigen Phasen unter Ausnutzung einer Mischungslücke in  
25 einer Trennflasche einer Zentrifuge oder einem Koaleszenzabscheider getrennt werden.
22. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösung vor der Scherfällung in einer Fest-Flüssig-Trennstufe weitgehend von Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen,  
30 ungelösten Kunststoffen, Schwergut und der gleichen gereinigt wird.
23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die einzelnen Polymertypen, die aus der Lösung gefällt wurden, als Polymerblend mittels Fest-Flüssig-Trennung in wenigstens einer Waschstufe nachgereinigt werden.



- 5 24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die einzelnen Polymertypen mittels nachgeschalteter  
Entgasungssextrusion zurückgewonnen werden.
25. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß in der Lösung gelöste niedermolekulare  
10 Polymerbruchstücke und Wachse mittels Destillation der Lösung zurückgewonnen  
werden.
26. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösung von unlöslichen Stoffen mechanisch gereinigt  
wird.
- 15 27. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß ein mit Fremdpolymeren verunreinigtes Polymerblend in  
frischem Lösungsmittel gelöst und bei der Fälltemperatur unter Scherung gefällt wird.
28. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß nach einer Nachreinigung die einzelnen Polymerblends  
20 nochmals gelöst und durch herkömmliche Fällung mit einem organischen Fällmittel  
als Pulver mit einem gewünschten Kornspektrum eingestellt werden.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß ein  
organisches Lösungsmittel verwendet wird.
30. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
25 g e k e n n z e i c h n e t, daß als Lösungsmittel Testbenzin, Hexan, Dekalin oder Xylol  
verwendet wird.
31. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösetemperatur für das Lösungsmittel-  
Kunststoffgemisch größer als 100°C ist, insbesondere bei etwa 120°C-180°C liegt.
- 30 32. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß eine erste Fälltemperatur zwischen 85-130°C, eine  
zweite, niedrigere Fälltemperatur im Bereich 70-105°C und eine dritte Fälltemperatur  
zwischen 50 und 80°C liegt, wobei die Fällstufen so eingestellt werden, daß der



- 5 Abstand zwischen den jeweiligen Fälltemperaturbereichen mindestens 2°C beträgt, bevorzugt 5°C.
33. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Scherspalt einer  
Fäll-Schereinrichtung, die in einem Fällkessel angeordnet ist, geleitet wird.
- 10 34. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Fällkessel mit einer  
MIG-Rührvorrichtung eingeleitet wird, welche Rührerarme mit einem ausreichenden  
Schergefälle aufweist, um ein faseriges Produkt zu erzeugen.
- 15 35. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß für die Scherfällung eine ausreichende, abgekühlte  
Lösungs- oder Suspensionsmenge aus einem Fällkessel in eine externe  
Schervorrichtung mit diskontinuierlich oder kontinuierlich verstellbarem Scherspalt  
und verstellbarer Umfangsgeschwindigkeit geführt wird.
- 20 36. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Ausgangsstoff eine Mischung oder Kombination oder  
ein Verbund von gebrauchten Kunststoffen mit anderen Kunststoffen verwendet wird.
37. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß der Ausgangsstoff zunächst mit einem Vor-Lösungsmittel  
in Verbindung gebracht, bei einer erhöhten Temperatur und Umgebungsdruck gelöst  
25 und von unlöslichen Bestandteilen gereinigt wird, und daß anschließend das  
Lösungsmittel ausgetauscht wird.
38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß der gelöste  
Ausgangsstoff durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren gereinigt wird.
39. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
30 g e k e n n z e i c h n e t, daß vor dem Scherfällen in Polymeren lösliche oder mit  
diesen gut mischbare Zuschlagstoffe in die Lösung zugegeben werden.
40. Produkt, das aus einem Polymertyp hergestellt ist, der mit dem Verfahren nach einem  
der vorangehenden Ansprüche gewonnen wurde.





- 5 41. Produkt nach Anspruch 40, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß der Polymertyp eine Reinheit  $\geq 90\%$ , vorzugsweise  $>95\%$  aufweist und die in diesem Polymertyp nicht oder schlecht löslichen Fremdpolymere einen Gehalt von weniger als  $3\%$ , vorzugsweise weniger als  $1\%$  aufweisen.
- 10 42. Polypropylen-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 gewonnen wurde, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß es mehr als  $90$  Gew.-% PP, vorzugsweise mehr als  $95$  Gew.-% PP, weniger als  $0,5\%$  PET und PS, vorzugsweise einem nicht nachweisbaren PET- bzw. PS-Gehalt,  $10$  Gew.-% PE, vorzugsweise weniger als  $5$  Gew.-% PE, wovon der größere Anteil LDPE ist, aufweist.
- 15 43. Polypropylen-Blend nach Anspruch 42, g e k e n n z e i c h n e t durch die folgenden mechanischen Eigenschaften:
- Streckspannung  $\geq 30$  Mpa;
  - Streckdehnung  $\geq 8\%$ ;
  - E-Modul  $\geq 1000$ , vorzugsweise ca.  $1400$  MPa; und
  - Schlagzähligkeit nach Charpy  $\geq 4$  Mpa.
- 20 44. PE-Blend bestehend aus LDPE und HDPE, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch eine Zusammensetzung aus mindestens  $97$  Gew.-% PE, davon mindestens  $10$  Gew.-% HDPE und mindestens  $10$  Gew.-% LDPE aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland, maximal  $3$  Gew.-% PP und etwa  $0$  Gew.-% PS und PET.
- 25 45. HDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch einen HDPE-Gehalt  $\geq 95$  Gew.-% und einen PP-Gehalt  $\leq 3$  Gew.-%, einen LDPE-Gehalt  $\geq 5$  Gew.-% und einen PET- sowie einen PS-Gehalt von etwa  $0$  Gew.-%.
- 30 46. LDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 aus Mischkunststoffen des Dualen Systems hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch einen LDPE-Gehalt  $\geq 95$  Gew.-%, einen PP-Gehalt  $\leq 3$  Gew.-%, einen HDPE-Gehalt  $\geq 5$  Gew.-% und einen PET sowie einen PS-Gehalt von etwa  $0$  Gew.-%.



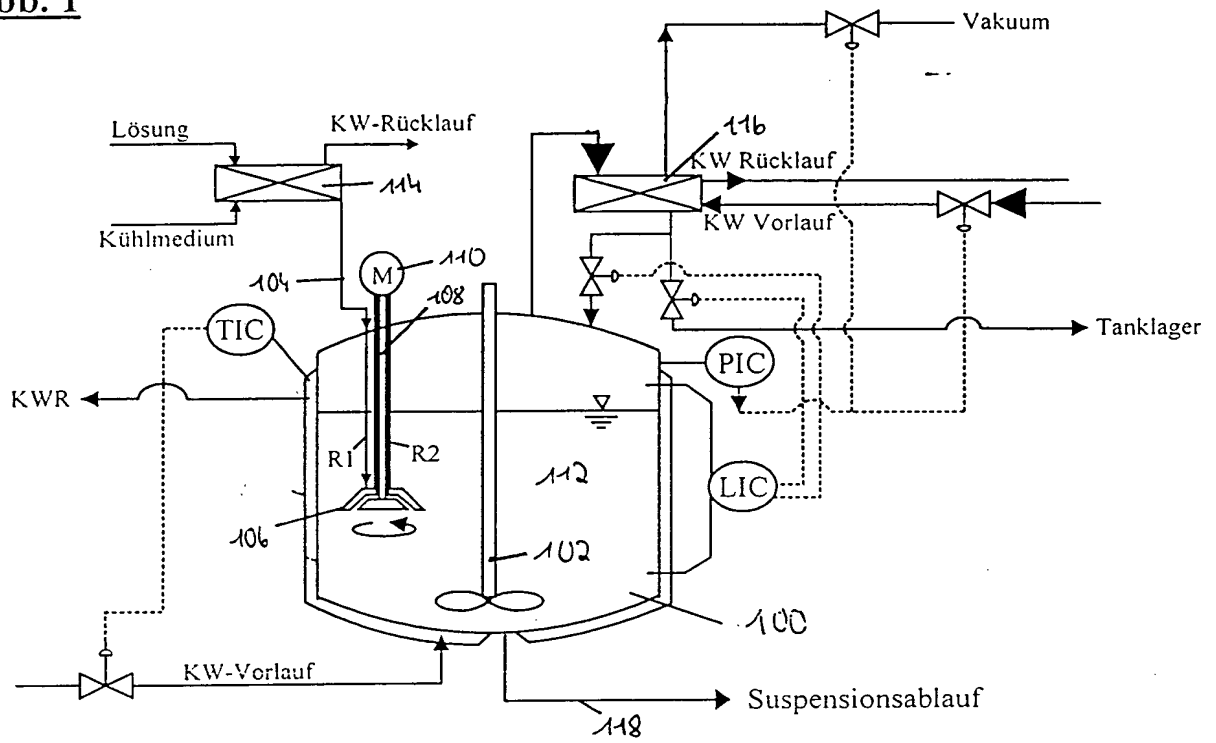
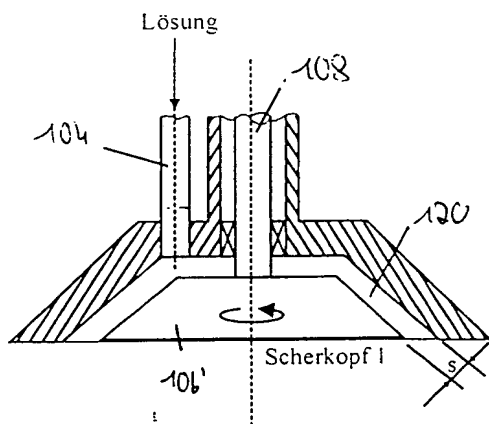
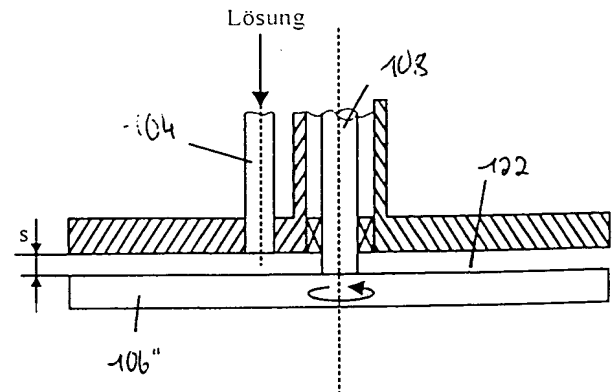
- 5 47. LDPE-, HDPE- oder PP-Blend nach einem der Ansprüche 42-46,  
gekennzeichnet durch maximal 5 Gew.-% der entsprechenden  
Nebenvpolyolefin-Komponenten sowie eine zudosierte und ausgefällte vierte  
Polymerkomponente mit maximal 20 Gew.-%.



### Zusammenfassung

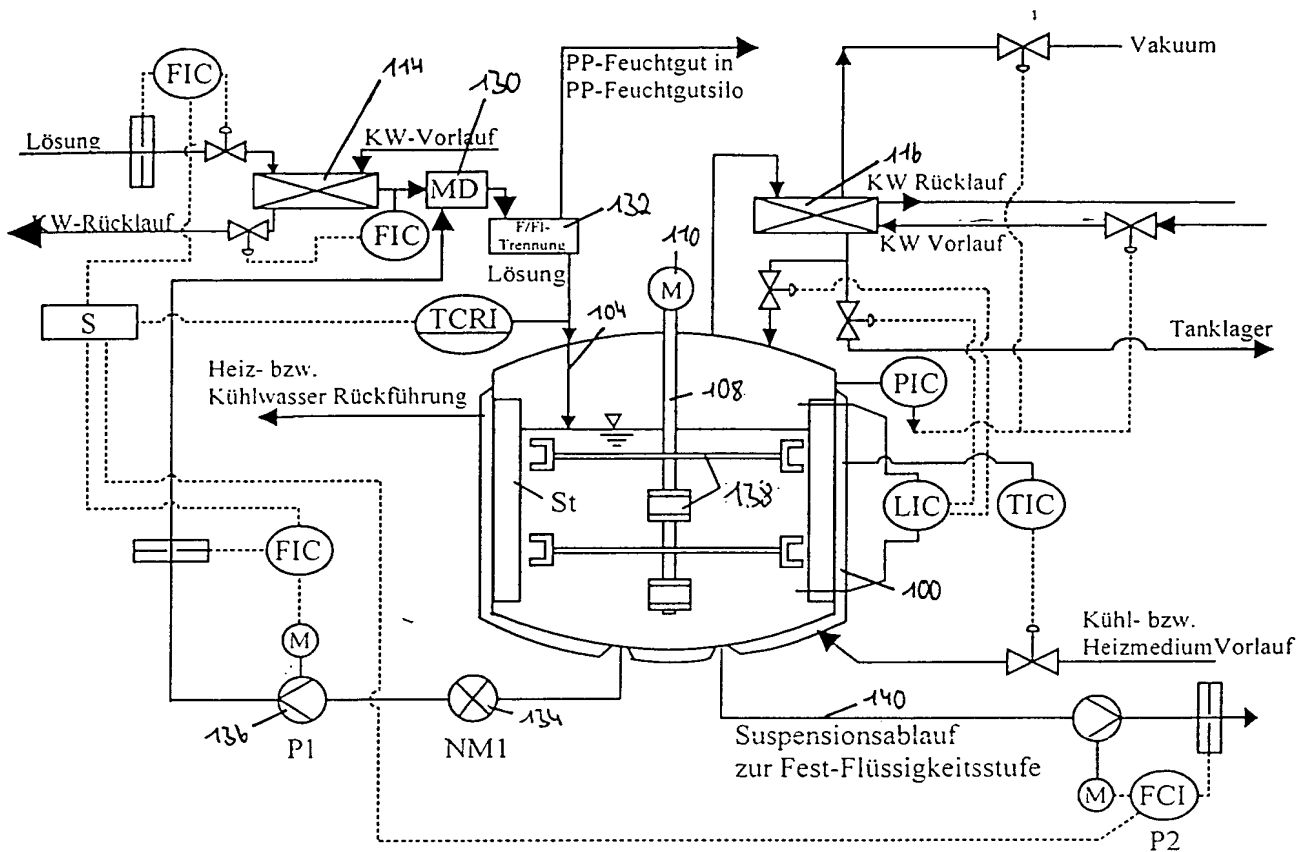
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen, mit einer polyolefinischen Kunststofffraktion oder einer Kunststoffmischung als Ausgangsstoff, bei dem der Ausgangsstoff mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht und die Temperatur des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt wird, daß sich eine Lösung mit wenigstens einem gelösten Polymertyp bildet, wobei der gelöste Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird, um den Polymertyp von anderen Bestandteilen der Lösung zu trennen. Die Erfindung eignet sich besonders zur Aufbereitung von Mischkunststoffen und Kunststoffabfällen.



**Abb. 1****Abb. 2****Abb. 3**



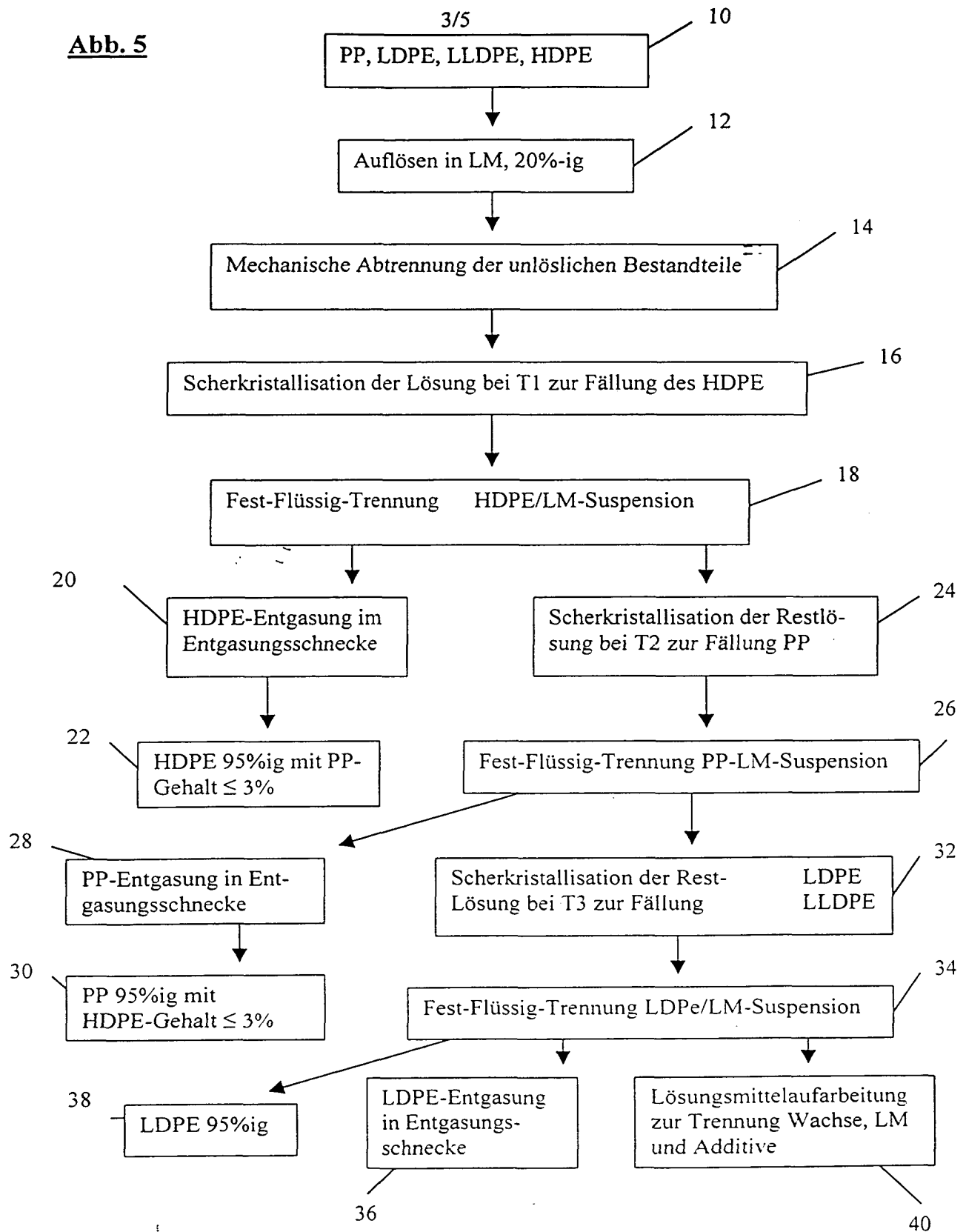


**Abb. 4**

- MD = Mischdüse für Suspensionsumpumpmenge mit vorgekühlter Lösung zur Scherkristallisation
- 11b = Brückenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung mit Anschluß an Vakuumsystem
- M = Rührerantrieb
- MIG = Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer
- St = Strömungsbrecher
- S = Steuereinheit
- NM1 = Naßmühlen bzw. Dispergatoren
- P1 = Pumpe
- P2 = Drehzahlgeregelte Suspensionspumpe



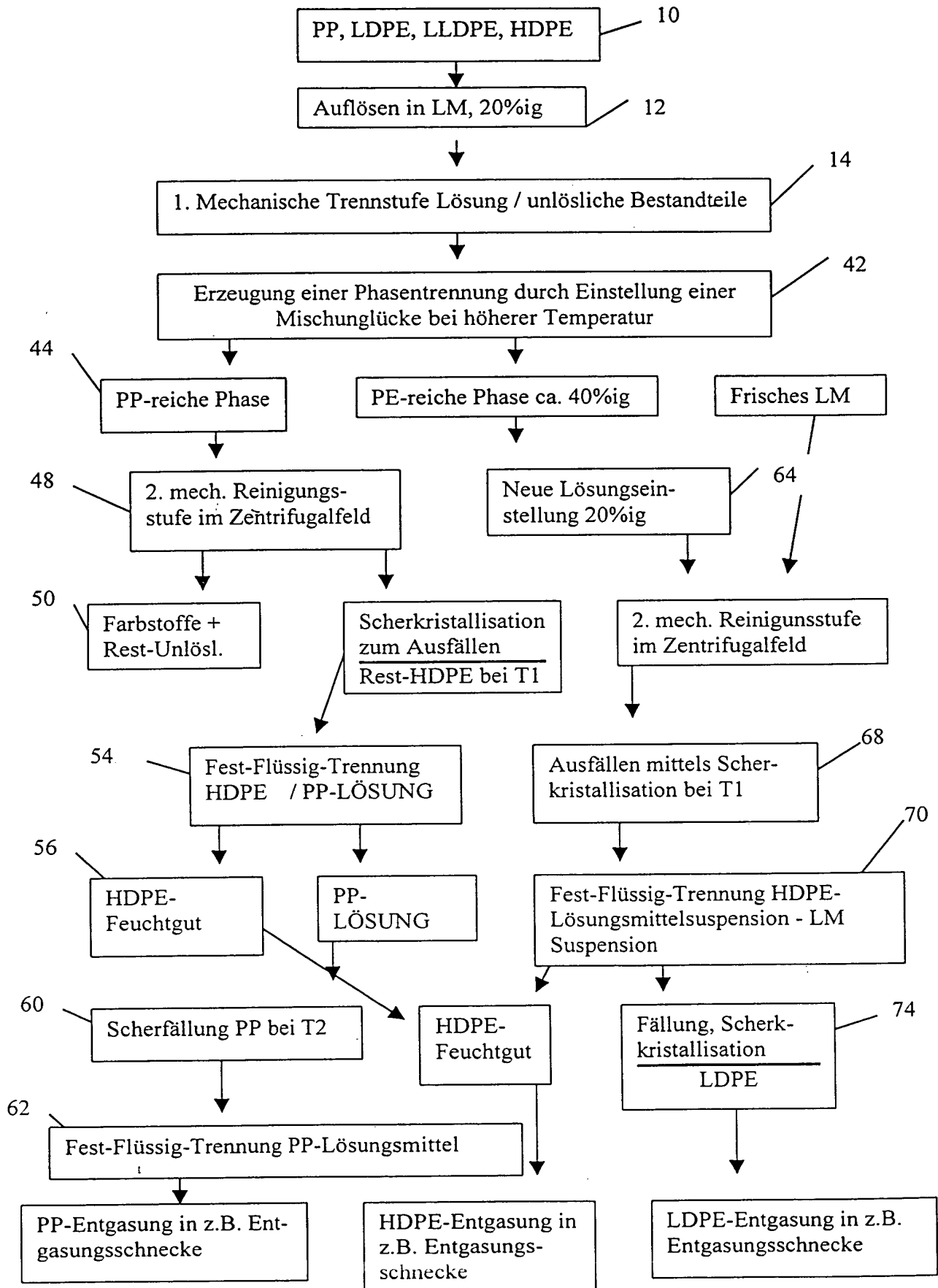
**Abb. 5**





**Abb. 6**

4/5





**Abb. 7**

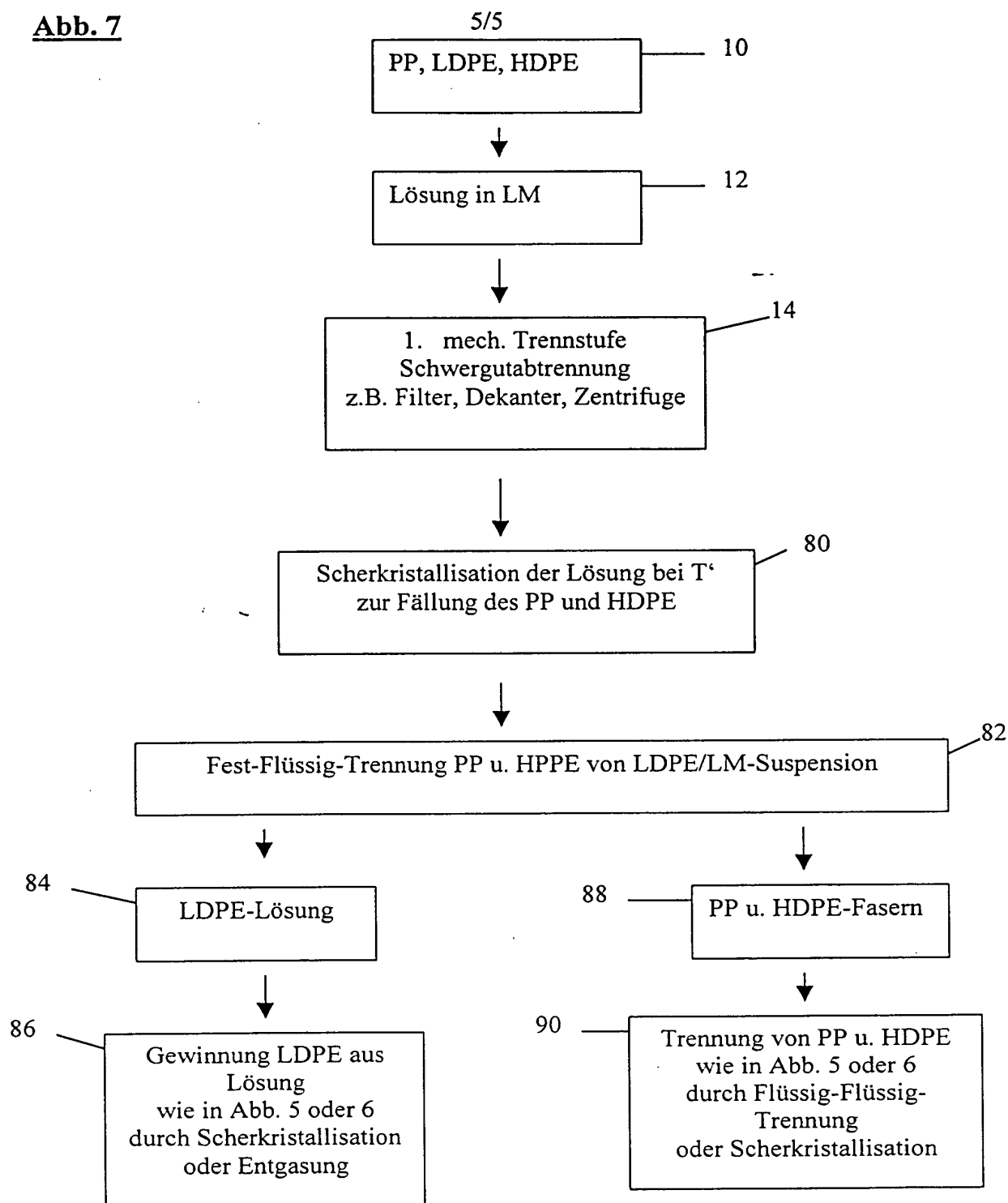


Fig. 7





5

## Verfahren zur Trennung von polyolefinischen Kunststoffgemischen

## Beschreibung

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen nach dem Oberbegriff von Anspruch 1. Die Erfindung eignet sich insbesondere zur Trennung von Mischkunststoffen aus dem Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt), also von Kunststoffabfallgemischen.

15

In dem US Patent 5,198,471 wird ein Verfahren zur Trennung von Polymeren aus einem physikalischen Gemenge fester, unterschiedlicher Kunststoffe beschrieben. Dabei wird das Gemenge in einem Lösungsmittel bei einer ersten niedrigen Temperatur in einem Lösungskessel suspendiert, bei der ein erster Kunststofftyp in Lösung geht und die weiteren Kunststofftypen weiterhin fest bleiben. Nach einer gewissen Lösezeit wird die erhaltene Lösung aus dem Kessel abgezogen. Es wird frisches Lösungsmittel zugegeben, das eine Temperatur hat, bei der der nächste Kunststofftyp des Gemenges gelöst wird. Diese Lösungsschritte werden so weiter fortgeführt, bis alle Kunststoffarten in Lösung übergegangen sind. Die Kunststofftypen werden anschließend aus den jeweiligen, abgetrennten Lösungen über die industriell übliche Flash-Verdampfungs-technik zurückgewonnen. Die Lösungszeit beträgt bei diesem Verfahren für jeden Lösezyklus jeweils mindestens eine Stunde, wobei über die Aufheizzeiten und die Lösungsabsaugzeiten in diesem Patent keine Angaben gemacht sind. Diese Zeiten liegen jedoch erfahrungsgemäß pro Lösungszyklus mindestens in der gleichen Größenordnung.

25

Das bedeutet, daß bei einer industriellen Umsetzung dieses Verfahrens die Durchsatzleistung eines Trennkessels für den Fall, daß das Kunststoffgemenge 3 Kunststofftypen enthält, nur 1/3 desjenigen Kessels ist, bei dem das Kunststoffgemenge sofort zu 100% in Lösung gebracht wird.

30

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß es pro Kunststoffkomponente einen großen Zwischenlagertank benötigt, damit die Kunststoffsauflösung am Ende des Prozesses kontinuierlich ablaufen kann.

35

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Austragen der verschiedenen Lösungen aus dem Lösungsreaktor (Kessel) immer eine relativ hohe Restlösungsmenge zurückbleibt, die um so größer ist, je kleiner das zugeführte Kunststoffgemenge (zur Verkürzung der Lösezeit) gemahlen worden ist. Diese Restlösung enthält gelösten Kunststoff

2

5 der zuvor gelösten Kunststofftypen und verunreinigt so die folgenden Kunststofflösungen und damit Kunststoffarten. Um diesen Nachteil zu vermeiden, muß das verbleibende Restgemenge mit frischen Lösungsmittel gewaschen werden, was den Nachteil hat, daß es zusätzlichen Zeitaufwand verursacht und eine zusätzliche Lösungsmittelaufbereitung notwendig macht.

10 Zusätzlich hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Lösungsaustrag der ersten Lösungen zusammen mit der Lösung immer auch feinkörnige, feste Kunststoffteilchen der noch nicht gelösten Kunststofftypen ausgetragen werden, die bei einer Flash-Verdampfung in der Aufbereitungsstufe unweigerlich im neu gewonnenen Kunststoff als Verunreinigung auftauchen, wenn nicht vor der Weiterverarbeitung eine Lösungsfiltration zwischengeschaltet wird. Um hier keine zusätzliche Verunreinigung zu erhalten, müßte man in einer industriellen  
15 Anlage pro Kunststofftyp des Gemenges, also pro Lösungstyp, eine separate Filtration einrichten. Die gewonnenen Feststoffe müßten mit Lösemittel als Suspension wieder in den Lösekessel zurückgeführt werden.

Es wird deutlich, daß das die industrielle Umsetzung des Verfahrens des US Patents 5,198,471 wegen der hierfür notwendigen Investitionen sehr teuer sein wird, und aus diesem  
20 Grunde ist bisher in der Praxis noch keine Umsetzung einer industriellen Anlage erfolgt.

Die EP 0 790 277 A1 beschreibt ein Verfahren zum Sortieren von Polymeren, bei dem das Kunststoffgemenge nacheinander in verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar Toluol, THF, Xylol und Ethylbenzol, bei Raumtemperatur bzw. bei 135°C suspendiert wird, um die Kunststofftypen PS, PVC und Polyolefine in Lösung zu bringen und einzeln  
25 wiederzugewinnen. Dabei wird der Kunststoff aus der Lösung über Fällung mit Methanol gewonnen. Um die einzelnen Polyolefinkomponenten wiederzugewinnen, wurde das Gemenge beim Lösen in Xylol nicht bei der einzelnen Temperatur von 135 °C behandelt, sondern bei den Temperaturen 75°C (LDPE-Lösetemperatur), 105°C (Rest-LDPE und HDPE) und 118°C (PP-Lösungstemperatur). Dieses Verfahren hat neben den bereits oben erläuterten  
30 Nachteilen der US-A-5,198,471 noch den Nachteil der unterschiedlichen Lösungsmittel innerhalb derselben Anlage, die sich in Teilen vermischen und daher bei der industriellen Realisierung des Verfahrens eine aufwendige Lösungsmittelaufbereitung notwendig machen.

Bei allen der beschriebenen Verfahren des Standes der Technik wird sich bei Verwendung eines polyolefinsichen Gemenges aus LDPE, HDPE und PP als Ausgangsstoff aufgrund der  
35 verschiedenen Verschmutzungsquellen immer ein LDPE oder HDPE-Blend ergeben, bei dem der PP-Gehalt > 5% ist, bzw. ein PP-Blend mit einem HDPE-Gehalt > 5%.

3

5 In vielen Anwendungsfällen ist jedoch ein Polypropylenanteil  $\geq 5$  Gew.-% in HDPE schädlich, weil Polypropylen in Polyethylen nicht löslich ist und bei steigendem Polypropylenanteil deshalb das Polymerblend versprödet, d.h. die Kerbschlagzähigkeit stark absinkt und die Schweißnahtfestigkeit verloren geht sowie die Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit zunimmt.

10 In der deutschen Patentanmeldung 198 06 355.5 wird ein thermisches Trennverfahren für vermischte Polymere beschrieben, in dem durch Temperaturerhöhung zwei flüssige Phasen erzeugt werden, in denen eine reicher an Lösungsmittel und die zweite reicher an Polymeren ist. Insbesondere wird in einer ersten Phasentrennstufe eine polyethylenreiche Phase gebildet, und in einer zweiten Phasentrennstufe wird diese in eine LDPE-reiche Phase und eine HDPE-  
15 reiche Phase getrennt.

Nach dieser Phasenbildung, besteht die Aufgabe der Phasentrennung darin, die Tröpfchen der beiden Phasen in „geschlossenen“ Phasen zu vereinigen. Diese Phasentrennung ist in der Praxis nur schwer realisierbar.

Anschließend müssen bei diesem Verfahren noch die Polymere aus der jeweiligen Lösung  
20 gewonnen werden. Die Wiedergewinnung der Polymere aus den Lösungen ist in der Patentanmeldung 198 06 355.5 nicht beschrieben.

Bei dem aus der US-A-5,198,471 bekannten Trennverfahren mittels Flash-Verdampfung und anschließender Vakuumextrusion ergibt sich der Nachteil, daß die in dem Kunststoffabfallgemisch vorhandenen unterschiedlichen Zusätze, wie Wachse, Antistatika  
25 und Stabilisatoren, in unbekannter Menge in den gewonnenen Polymeren zurückbleiben. Gewinnt man das Polymer durch Absenken der Temperatur und Fällung/Kristallisation aus der Lösung, bleiben in der Regel bei richtiger Wahl der Fällungstemperatur der überwiegende Anteil der Wachse, Polymerkettenbruchstücke und Zusätze in der Lösung; ein restlicher Teil fällt jedoch in unbekannter Menge mit dem Polymer aus.

30 Ferner entsteht bei einfacher Temperaturabsenkung ein wesentliches Qualitätsproblem dadurch, daß das Polymer in feinsten Pulverform ausfällt, so daß nach der anschließenden Filtrierung der Filterkuchen ca. 50% bis 60% Restfeuchte enthält.

In dieser hohen Restfeuchte sind wieder in proportionalen Anteilen die oben beschriebenen unerwünschten Zuschlagstoffe enthalten, welche die Qualität des Polymerblends  
35 beeinträchtigen. Bei einem Polymergemisch, das aus Kunststoffabfällen gewonnen wird,

4

5 ergibt sich zudem das Problem, daß sich vercrackte Farbstoffe von Verpackungen in den beteiligten Polymerphasen anreichern können. Im Falle einer polyolefinischen Mischung sammeln sich diese in der ersten Phasentrennstufe in der polyethylenreichen Phase, während die Polypropylenphase relativ rein bleibt; in der zweiten Stufe – bei der Trennung von LDPE und HDPE – konzentrieren sie sich in der HDPE-reichen Phase.

10 Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das die oben beschriebenen Nachteile bei der Gewinnung von Polymeren aus einem mehrsortigen Kunststoffgemenge vermeidet. Ziel ist - die Gewinnung von Polymerblends mit einer Reinheit größer 95%, vorzugsweise größer 97%, bei Ausgangsmaterialien, welche Gemische aus Kunststofftypen enthalten, die nicht miteinander verträglich sind (z.B. PP und HDPE);

- 15 - die Gewinnung von Polymerblends mit möglichst geringem Wachs- und Additivgehalt, welche aus den verwendeten Ausgangsmaterialien herrühren;
- die Gewinnung von Polymerblends mit hoher Reproduzierbarkeit der Anteile der Kunststofftypen zur Sicherstellung konstanter technologischer Eigenschaften; und
- eine möglichst einfache Technologie mit hoher Ausbeute.

20 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst.

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen vor, bei dem als Ausgangsstoff eine polyolefine Kunststofffraktion oder eine andere Kunststoffmischung verwendet wird. Der Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht, und die Temperatur der Lösung sowie vorzugsweise auch das Verhältnis aus Lösungsmittel und Kunststoffmenge werden so eingestellt, daß sich wenigstens ein Polymertyp, vorzugsweise möglichst viele der Polymertypen, des Kunststoffgemenges lösen und die Lösung insgesamt eine für die anschließende Fest-Flüssig-Trennung ausreichend niedrige Viskosität hat. Der wenigstens eine gelöste Polymertyp wird anschließend aus der Lösung unter Scherung ausgefällt, um den Polymertyp von sämtlichen anderen Bestandteilen der Lösung, einschließlich der weiteren darin enthaltenen Polymertypen zu trennen.

25

30

Zur Trennung der jeweiligen Polymertypen durchläuft die Lösung jeweils ein- oder mehrstufige Fällungsstufen. Jede Fällungsstufe kann mehrere Abkühlstufen umfassen, um die Lösung zunächst auf eine Transporttemperatur abzukühlen, bei der kein Polymer ausfällt, und um die Lösung anschließend in der nachfolgenden bzw. letzten Abkühlstufe auf eine

5

- 5 Fälltemperatur abzukühlen, bei der jeweils ein bestimmter Polymertyp unter Scherung ausgefällt wird.

Vorzugsweise wird die Lösung über so viele Fällungsstufen geführt, wie sie gelöste Polymertypen enthält, wobei in jeder Fällungsstufe die Lösung in jeweils einen Polymertyp sowie das Lösungsmittel mit den gelösten verbleibenden Polymertypen,  
10 Polymerbruchstücken, Wachsen, Additiven, Farbstoffen und Restunlöslichkeiten zerlegt wird. Der ausgefällte Polymertyp wird aus der Suspension getrennt, die ihrerseits der nächsten Fällungsstufe zugeführt wird und so weiter, bis alle gesuchten Polymertypen ausgefällt sind.

Bei Untersuchung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich gezeigt, daß eine besonders gute Trennung der Bestandteile des Kunststoffgemisches und besonders reine Endprodukte  
15 erhalten werden, wenn in einer ersten Fällstufe zwei Polymertypen gemeinsam, nämlich Polypropylen und HD-PE unter Scherung ausgefällt werden, die HD-PE-/PP-Fasern mittels Fest-Flüssig-Trennung aus der verbleibenden LD-PE-Lösung getrennt und anschließend das LD-PE aus der LD-PE einerseits auf herkömmliche Weise zurückgewonnen wird und die PP- und HD-PP-Fasern andererseits auf herkömmliche Art getrennt werden.

20 Bei dieser sowie anderen Ausführungsformen der Erfindung können eine oder mehrere der Scher-Fällungsstufen des Gesamtprozesses durch eine Trennstufe für einen oder mehrere der zu trennenden Polymertypen ersetzt werden, in der eine Trennung des betreffenden Polymertyps in der flüssigen Phase unter Ausnutzung einer Mischungslücke durchführt wird. Dabei werden ähnlich wie in dem oben erläuterten Verfahren der Patentanmeldung  
25 198 06 355.5 z.B. zwei flüssige Phasen gebildet, die jeweils eine erhöhte Konzentration verschiedener Polymertypen enthalten, und diese flüssigen Phasen werden in einer Trennflasche, Zentrifuge oder einem Koaleszenzabscheider getrennt, wobei erfindungsgemäß die dabei entstehende, abgetrennte flüssige Polymerblendlösung in einer zusätzlichen Fällungsstufe über Scherfällung oder Scherkristallisation aufbereitet werden kann.

30 Diese alternative Ausführungsform, bei der eine Fällungsstufe für einen bestimmten Polymertyp durch eine Trennstufe unter Bildung von mehreren flüssigen Phasen ersetzt wird, kann aus prozeßtechnischer Sicht günstig sein, wie unten noch genauer erläutert ist.

Obwohl die Fällung von Polymeren aus Lösung unter Schereinwirkung aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt ist, um fasrige Strukturen herzustellen (siehe z.B. die DE-A-  
35 196 18 330), wurde dieses Verfahren doch noch nie zur Trennung von mehreren

- 5 Polymertypen aus einem Kunststoffgemisch und insbesondere aus einem Kunststoffabfallgemisch eingesetzt. Bei der Erfindung hat sich jedoch überraschend gezeigt, daß die Trennung von Polymeren mittels Scherfällung eine Faserstruktur mit einer sehr geringen Restfeuchte und einer großen Reinheit ergibt, die den Produkten überlegen ist, welche mit den herkömmlichen Verfahren erhalten werden.
- 10 Vorzugsweise wird die Lösung vor der Trennung der gelösten Polymertypen in einer ein- oder mehrstufigen mechanischen Fest-Flüssig-Trenneinrichtung weitgehend von anorganischen Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen, ungelösten Kunststoffen und dergleichen gereinigt. Nach der Trennung der verschiedenen Polymertypen werden die einzelnen Polymertypen als Polymerblend mittels einer Fest-Flüssig-Trenntechnik in
- 15 entsprechenden Waschstufen nachgereinigt und z.B. durch nachgeschaltete Entgasungsextrusion oder Vakuumtrocknung mit nachgeschalteter Extrusion zurückgewonnen. Die im Lösungsmittel gelösten niedermolekularen Polymerbruchstücke und Wachse werden mittels Destillation aus der Lösung in einem separaten Lösungsmittel-
- 20 Aufbereitungskreislauf zurückgewonnen und können bei entsprechender Aufbereitung als Wachse abgesetzt werden.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung ist im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsformen mit Bezug auf die Zeichnung näher erläutert. In den Figuren zeigt:

- 25 Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Fig. 2 eine vergrößerte Darstellung einer möglichen Ausführungsart eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;
- Fig. 3 eine alternative Ausführungsform eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;
- 30 Fig. 4 eine schematische Darstellung einer anderen Ausführungsform einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Fig. 5 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens; und
- Fig. 6 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung einer modifizierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens; und

- 5 Fig. 7 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung <sup>7</sup> noch einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im folgenden in bezug auf die Aufbereitung von Mischkunststoffen des Dualen System Deutschland beschrieben, insbesondere in bezug auf die die Trennung der polyolefinen Anteile der Mischkunststofffraktion. Die Erfindung ist  
10 jedoch in entsprechender Weise auf alle anderen Arten von Kunststoffmischungen anwendbar.

Der polyolefinische Anteil der Mischkunststofffraktion des Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt) besteht insgesamt aus etwa 20 bis 30% Polypropylen und etwa 35 bis 55% LDPE und HDPE aus Verpackungen in wechselnden Mengenanteilen. Bei den bisher erfaßten  
15 Mengen wurden dabei HDPE-Anteile zwischen 15 und 35 Gew.-% und LDPE-Anteile zwischen 10 und 35 Gew.-% ermittelt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 5 dargestellt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, dessen Ablauf schematisch in Fig. 5 wiedergegeben ist, wird als Ausgangsstoff eine Mischung aus PP, LDPE, LLDPE und HDPE verwendet, siehe Schritt  
20 10. Dieser Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel, wie Testbenzin oder N-Hexan, in Verbindung gebracht und bei erhöhten Temperaturen, z.B. etwa 140°C, vollständig gelöst, siehe Schritt 12. Anstelle von Testbenzin oder N-Hexan können als Lösungsmittel beispielsweise auch Dekalin oder Xylol verwendet werden. Ein günstiger Wert für die Einstellung der Polymerkonzentration in dem Lösungsmittel liegt bei etwa 20%.  
25 Anschließend wird die Lösung mittels Filtration, Zentrifugieren oder andere mechanische Trennungstechniken in einer oder mehreren Stufen von den unlöslichen Bestandteilen gereinigt, siehe Schritt 14. Diese unlöslichen Bestandteile sind bei den hier speziell betrachteten gebrauchten Kunststoffverkaufsverpackungen in der Regel anorganische Restverschmutzungen, ungelöste Zelluloseanteile, PVC-, PET- oder PS-  
30 Verpackungsmaterialien, Papierfasern, nicht-polyolefinische Verpackungen und anorganische Füllstoffe und dergleichen. Nach diesem mechanischen Reinigungsschritt besteht die Lösung zu 99% oder mehr aus dem Lösungsmittel und den gelösten polyolefinischen Kunststoffen PP, HDPE, LDPE und LLDPE (die im folgenden zu LDPE zusammengefaßt sind).

Gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 5 dargestellt ist, werden im  
35 folgenden die einzelnen Polymertypen über Kristallisation unter gleichzeitiger Schereinwirkung nacheinander aus der Lösung gefällt, um die einzelnen Polymertypen zu

## 8

- 5 trennen und Wachse, Polymerkettenbruchstücke und möglichst viele Farb- und Füllstoffe in der Lösung zu halten. Hierzu wird die im Schritt 14 gereinigte Lösung nacheinander bei drei verschiedenen Fälltemperaturen, welche empirisch ermittelt werden, unter Scherung gefällt. In einer ersten Fällungsstufe, die im Schritt 16 dargestellt ist, wird die Lösung auf eine Temperatur T1 abgekühlt, und HDPE wird unter Scherung ausgefällt. In einer Fest-Flüssig-  
10 Trennstufe wird das HDPE aus der Lösung getrennt, so daß für die weiteren Verarbeitungsschritte ausgefälltes, faserförmiges HDPE einerseits und die HDPE-Restlösung andererseits getrennt vorliegen, siehe Schritt 18.

Das faserförmige, ausgefällte HDPE wird im Schritt 20 in einer Entgasungsschnecke entgast, so daß sich im Schritt 22 ein Polymerblend mit einem HDPE-Gehalt von 95% und einem PP-  
15 Gehalt  $\leq 3\%$  ergibt.

Die nach der Abtrennung des HDPE verbleibende Suspension wird auf eine zweite, niedrigere Fälltemperatur T2 abgekühlt, um PP unter Scherung auszufällen, siehe Schritt 24. Ähnlich wie im Schritt 18 wird dann im Schritt 26 die Lösung mit den ausgefällten PP-Fasern einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, so daß man die PP-Fasern einerseits und die  
20 Restsuspension, aus der das PP ausgefiltert wurde, andererseits erhält, siehe Schritt 26.

Das ausgefällte PP wird wiederum in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 28, so daß sich ein Polymerblend mit einem PP-Gehalt von 95% und einem HDPE-Gehalt  $\leq 3\%$  ergibt, siehe Schritt 30.

Die nach der Abtrennung des PP verbleibende Suspension wird nun in einer dritten Stufe auf  
25 eine dritte, nochmals niedrigere Fälltemperatur T3 abgekühlt, um unter Scherung das LDPE auszufällen, siehe Schritt 32. Die Lösung mit dem ausgefällten LDPE wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, siehe Schritt 34, und die daraus gewonnenen LDPE-Fasern werden in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 36, wodurch sich ein Polymerblend ergibt, das zu etwa 95% LDPE enthält. Das zurückbleibende Lösungsmittel wird im Schritt 40  
30 aufgearbeitet, um das Lösungsmittel von Wachsen, Zusätzen und anderen Verunreinigungen zu reinigen.

Fig. 5 stellt lediglich die Grundzüge der Erfindung dar, welche in ihrer konkreten Ausgestaltung zahlreiche Modifikationen und Verfeinerungen erfahren kann.

Bei der Fällung unter Scherung muß berücksichtigt werden, daß die Wahl des eingesetzten  
35 Lösungsmittels und der Schergeschwindigkeit die genaue Lage der Ausfälltemperaturen der



9

- 5 einzelnen Polymertypen stark beeinflussen. Es muß darauf geachtet werden, daß die Ausfälltemperaturen für die verschiedenen Polymertypen ausreichend weit auseinander liegen, damit eine eindeutige Trennung der Polymertypen sichergestellt werden kann. Im Fall der hier betrachteten polyolefinischen Kunststofffraktion aus LDPE, HDPE und PP hat sich überraschend ergeben, daß das Trennverfahren durch Kristallisation unter gleichzeitiger
- 10 Scherung eine bessere Trennung der Kunststofffraktion in die einzelnen Komponenten ermöglicht als das selektive Löseverfahren der oben beschriebenen US-A-5,198,471, wie man der folgenden Tabelle leicht entnehmen kann:

Lösungsmittel	Lösetemperatur bei dem Verfahren der US 5,198,471 (°C)			Fälltemperatur bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (°C)		
	LDPE	HDPE	PP	LDPE	HDPE	PP
Testbenzin	70-75	96-103	100-113	67-70	95-100	78-86
Dekalin	80-90	115-130	130-140	50-60	90-100	70-80
n-Hexan	>100	>100	>100	70-80	100-110	80-110

- Aus der obigen Tabelle wird deutlich, daß sich bei dem selektiven Löseverfahren der US-A-
- 15 5,198,471 die Temperaturbereiche für das Lösen von HDPE und PP überschneiden, so daß eine selektive Lösung praktisch nicht möglich ist. Dagegen haben die Fälltemperaturbereiche für die verschiedenen Polymertypen HDPE und PP bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Abstand von ca. 9 bis 10 °C, während die Fälltemperaturbereiche für die Polymertypen PP und LDPE für die hier betrachteten Lösungsmittel einen Abstand von etwa 8 bis 9 °C
- 20 haben.

- Nicht nur hat sich bei der Erfindung ergeben, daß eine vollständige Trennung der Fälltemperaturbereiche für die einzelnen Polymertypen möglich ist, wodurch erst eine wirkliche selektive Trennung der Polymertypen realisiert werden kann, sondern im Gegensatz zu dem Löseverfahren des Standes der Technik, bei dem die Lösetemperatur des PP oberhalb
- 25 derjenigen des HDPE liegt, sind die Fälltemperaturen für PP bei den hier verwendeten Lösungsmitteln, Testbenzin und Dekalin, niedriger als diejenigen des HDPE. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist somit mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Kristallisation unter Scherung nicht nur eine wesentlich bessere selektive Trennung der verschiedenen Polymertypen eines Kunststoffgemisches möglich, sondern diese Trennung erfolgt auch in

5 ganz anderen Temperaturbereichen und in einer anderen Reihenfolge als beim Stand der Technik.

Bei der erfindungsgemäßen Fällung unter Scherung erhält man ein Polymerpulver, dessen Struktur faserartig ist, wobei diese Fasern eine shishkebab-artige Gestalt haben können. Durch diese Faserstruktur, die sich bei der Kristallisation einstellt, ergibt sich der weitere  
10 Vorteil, daß das abgetrennte Polymer nach der Filtration (Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 18, 26 bzw. 34) eine sehr geringe Restfeuchte hat, die sogar unterhalb von 10 Gew.-% liegen kann. Korrespondierend zu dieser niedrigen Restfeuchte ist auch der Anteil der Wachse und sonstigen Zuschlagsstoffe in dem gewonnenen Polymerpulver sehr gering, also die Reinheit des gewonnen Polymerpulvers hoch, wobei der Anteil der restlichen Wachse,  
15 Zuschlagstoffe und dergleichen durch einfache Wäsche des Polymerpulvers mit reinem Lösungsmittel und Filtrierung des entstehenden Blends weiter reduziert werden können.

Nach den bisherigen Erkenntnissen beeinflussen die Menge und Art der Wachse und weiteren Zusatzstoffen in dem Kunststoffgemisch sowie die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Polymertypen die genaue Lage und das Verhältnis der einzelnen  
20 Fälltemperaturbereiche zueinander und somit die Trennschärfe bzw. die Reinheit, mit der die einzelnen Polymertypen voneinander getrennt und wiedergewonnen werden können, nur wenig. Wesentlich entscheidendere Faktoren sind die Wahl des Lösungsmittels, der Temperatursteuerung und der Schergeschwindigkeit sowie deren Verteilung.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schematisch in dem Ablaufdiagramm  
25 der Fig. 6 gezeigt.

Grundsätzlich ist es möglich, wie in Fig. 5 dargestellt, die einzelnen Polymertypen nach und nach durch die hintereinander geschalteten Fällungsstufen unter Scherung auszufällen und somit zu trennen; aus prozeßtechnischer Sicht kann es jedoch wegen der Verschmutzung der Polymere in dem Ausgangsmaterial mit verschiedenen Farbstoffen, Pigmenten und  
30 dergleichen günstiger sein, das beschriebene Verfahren zu modifizieren. Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 6 dargestellt ist, wird daher vorgeschlagen, zunächst das Polypropylen mit einem anderen Verfahren aus dem Kunststoffgemenge aus PP, HDPE und LDPE zu lösen und erst anschließend die verbleibenden beiden PE-Typen, LDPE und HDPE, über Scherfällung zu trennen. Hierzu eignet sich das in der Patentanmeldung 198  
35 06 355.5 beschriebene Verfahren.

5 Der Erfinder hat nämlich erkannt, daß bei der Trennung der PP-Phase von den PE-Phasen über Löslichkeitslücken bei höherer Temperatur die Farbstoffe und Pigmente sich in der PE-Phase ansammeln, so daß eine fast reine PP-Phase entsteht. Sollen also nicht nur die einzelnen Polymer- oder Polyolefintypen mit möglichst hoher Polymerreinheit aus einer Kunststofffraktion getrennt werden, sondern auch mit einer möglichst hohen Reinheit von  
10 Farbstoffen, Pigmenten und dergleichen, dann schlägt die Erfindung in Abwandlung des in Fig. 5 dargestellten Verfahrens ein zweistufiges Trennverfahren vor.

In der ersten Stufe dieses Verfahrens laufen zunächst die Schritte 10 bis 14 wie oben mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben ab. Im Schritt 42 wird die Lösung auf eine solche Temperatur eingestellt, daß sich eine Phasentrennung aufgrund einer Mischungslücke bei höher  
15 Temperatur ergibt. Dieses Verfahren ist ausführlicher in der Patentanmeldung 198 06 355.5 beschrieben, auf die Bezug genommen wird.

Bei Verwendung z.B. des Lösungsmittels N-Hexan wird im Schritt 42 die Lösung, welche z.B. eine Polymerkonzentration von 20 Gew.-% enthalten kann, auf eine Temperatur größer als 170°C, vorzugsweise zwischen 180°C und 210°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur setzt  
20 sich im oberen Teil einer dem Lösekessel nachgeschalteten Trennflasche nach etwa 40 Minuten eine polypropylenreiche Phase ab, die einfach abgezogen werden kann, siehe Schritt 44, wobei der Überdruck des Lösungsmittels Hexan die hierzu notwendige Treibkraft liefert. Die abgezogene PP-reiche Lösung oder Phase enthält neben dem Polymer Polypropylen noch geringe Anteile LDPE und HDPE, insgesamt etwa 4,7% bei Verwendung eines  
25 Kunststoffgemischs von etwa 51% PP, 43% LDPE und 16% HDPE als Ausgangsstoff, sowie Wachse und andere Additive (etwa 1,6% bei Verwendung des obengenannten Gemisches als Ausgangsstoff). In der unteren Phase erhält man bei demselben Kunststoffgemisch als Ausgangsstoff ein Polymerblend mit etwa 3,2% PP und 37,1% LDPE und HDPE sowie etwa 1,5% Wachse und andere Zusätze, siehe Schritt 46.

30 Bei dieser Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun die im Schritt 44 erhaltene polypropylenreiche Phase zunächst mechanisch mittels Zentrifugieren, Filtrieren oder dergleichen gereinigt, siehe Schritt 48, um Farbstoffe und Restunlöslichkeit zu entfernen, siehe Schritt 50. Die gereinigte polypropylenreiche Phase wird vorzugsweise nicht, wie beim Stand der Technik, über Flashverdampfung und nachgeschaltete Entgasungsextrusion  
35 zurückgewonnen, sondern gemäß der Erfindung mittels Scherfällung weiterverarbeitet, so daß die in der Lösung noch enthaltenen Polymertypen als Polymerpulver mit einer Shishkebab-Faserstruktur ausfallen.

5 Bei dem in Fig. 6 gezeigten Ausführungsbeispiel wird die gereinigte, PP-reiche Phase zunächst auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, um unter Scherung das restliche HDPE in der Lösung auszufällen, siehe Schritt 52. Die so erhaltene Suspension wird im Schritt 54 mit einem Fest-Flüssig-Trennverfahren in die HDPE-Fasern (HDPE-Feuchtgut), siehe Schritt 56, und das PP-reiche Lösungsmittel, siehe Schritt 58, getrennt.

10 Die bei der Fest-Flüssig-Trennung des Schritts 54 erhaltene PP-reiche Lösung wird auf eine zweite Fälltemperatur T2 abgekühlt, bei der unter Scherung Polypropylen ausgefällt wird, siehe Schritt 60. Die dabei entstehende Suspension wird wiederum in einer Fest-Flüssig-Trennstufe in ihre Bestandteile Polypropylen und Lösungsmittel aufgeteilt, siehe Schritt 62.

15 Die oben beschriebenen Schritte 52 bis 62 zur Trennung von HDPE und PP durch Scherfällung bei den Fälltemperaturen T1 bzw. T2 entsprechen im wesentlichen den Schritten 16 bis 26 des in Fig. 5 dargestellten Verfahrensablaufs. Die bei der Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 54 bzw. 62 erhaltenen HDPE- bzw. PP-Fasern werden ebenso wie bei dem in Fig. 5 dargestellten Verfahren anschließend noch einer Entgasung in einer Entgasungsschnecke unterzogen, um dem Polymerpulver die Restfeuchte zu entziehen.

20 Auch die bei der Phasentrennung in Schritt 42 gewonnene polyethylenreiche Phase wird im wesentlichen wie schon mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben weiterverarbeitet. Zunächst wird die polyethylenreiche Phase 46 erneut mit Lösungsmittel angereichert, um wieder einen etwa 20%-igen Polymeranteil in dem Lösungsmittel herzustellen. Zur Abtrennung von Farbstoffen, Restunlöslichkeiten und dergleichen wird die im Schritt 64 erzeugte Lösung im Schritt 66  
25 unter Zugabe von frischem Lösungsmittel einer weiteren mechanischen Reinigung, z.B. mittels Zentrifugieren, unterzogen. Die gereinigte Lösung wird im Schritt 68 auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, und unter Scherung fällt HDPE aus. Die Suspension mit den HDPE-Fasern wird im Schritt 70 getrennt, wobei man HDPE-Fasern 72 einerseits und eine Restlösung andererseits erhält, welche im Schritt 74 auf die dritte Temperatur T3 abgekühlt  
30 wird, um unter Scherung LDPE auszufällen. Diese zuletzt beschriebenen Schritte entsprechen im wesentlichen den Schritten 16 und 18 sowie 32 des mit Bezug auf Fig. 5 beschriebenen Verfahrens. Bei der Scherfällung des Schrittes 74 erhaltene LDPE-Suspension wird dann ähnlich wie in den Schritten 34 bis 40 der Fig. 5 weiterverarbeitet. Den Schritten 56 bzw. 72 aus Fig. 6 folgen Verfahrensschritte, die den Schritten 20 und 22 in Fig. 5 entsprechen, und  
35 dem Verfahrensschritt 62 in Fig. 6 folgen den Schritten 26 bis 30 aus Fig. 5 entsprechende Verfahrensschritte. Oder anders gesagt, das modifizierte Verfahren, das in Fig. 6 dargestellt ist, läuft grundsätzlich wie das Verfahren der Fig. 5 ab, abgesehen davon, daß die

- 5 Ausgangslösung zunächst in eine PP-reiche Phase und eine HDPE-reiche Phase aufgetrennt wird.

Neben der ausgezeichneten Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Trennen der verschiedenen Polymertypen hat sich, wie bereits erläutert, gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Restfeuchte der Polymerfasern unter 10% gehalten werden  
10 kann und nicht, wie beim Stand der Technik etwa 60 Gew.-% beträgt. Um die Produktreinheit zu erhöhen, können die gewonnen Polymerfasern (Filterkuchen) mit reinem Lösungsmittel gewaschen und wieder entfeuchtet werden; da dies ein Verfahren des Standes der Technik ist, wird es hier nicht weiter erläutert. Wegen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich verbesserten Entfeuchtung und größeren Reinheit der unter Schereinwirkung gefällten  
15 Polymere kann bei der Erfindung jedoch auf diesen zusätzlichen Waschvorgang verzichtet werden, weil insbesondere in den gewonnenen Polymerblends nur minimale Fremdpolymermengen enthalten sind.

Das abgewandelte Verfahren, das in Abbildung 6 dargestellt ist und bei dem, allgemein gesprochen, die Abtrennung wenigstens eines bestimmten Polymertyps statt durch  
20 Scherfällung durch Phasentrennung erfolgt, hat den zusätzlichen Vorteil, daß der größte Teil der Farbstoffe und anderen Verunreinigungen bei der Phasentrennung in der PE-reichen Phase bleibt, während die PP-reiche Phase weitgehend frei von solchen Verunreinigungen ist.

Ein weiterer besonderer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Fällungskristallisation zweistufig erfolgt, wobei die Lösung zunächst auf eine möglichst  
25 niedrige, aber sichere Transporttemperatur abgekühlt wird, bei der sicher kein Polymer ausfällt und die Scherfällung dann bei einer vorgegebenen Fälltemperatur erfolgt, um mit geringerem Energieaufwand und bei präzise einstellbaren Fälltemperaturen die Trennung der Polymertypen vorzunehmen.

Fig. 7 zeigt nochmals eine Modifikation des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Trennen  
30 polyolefinischer Kunststoffgemische.

Untersuchungen an dem erfindungsgemäßen Verfahren, die jedoch erst vorläufige Ergebnisse liefern konnten, haben gezeigt, daß zumindest bei der Scherfällung mittels MIG-Rührer in einem Kessel (wie weiter unten noch beschrieben ist) bei solchen Scherraten, bei denen die Fälltemperaturen der einzelnen Polymerarten, HDPE, PP, und LDPE, gemäß der obigen  
35 Tabelle in der entsprechenden Reihenfolge bei etwa 100°C, 80°C und 75°C liegen, nicht unter

14

5 allen Bedingungen Kunststoffpulver anfällt, welches leicht abfiltriert werden könnte, sondern das sich Gele bilden können, die hoch lösungsmittelhaltig und schwer weiterzuverarbeiten sind. Um eine solche Gelbildung zu verhindern, müssen höhere Scherraten gewählt werden, bei denen die Fälltemperaturen von PP und HDPE jedoch so nah beieinander liegen, daß Ihre Trennung in Polymerblends mit sehr hoher (größer gleich 95%) Reinheit nur schwer möglich  
10 ist. Für den Fall der Gelbildung wird daher in diesen Fällen ein alternatives Trennverfahren gemäß Figur 7 vorgeschlagen, daß im folgenden mit Bezug auf Figur 7 erläutert ist.

Bei der in Figur 7 gezeigten Ausführungsform wird zunächst das Kunststoffausgangsmaterial, daß insbesondere PP, LDPE und HDPE enthält, wie bei den zuvor beschriebenen Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst. In einer ersten mechanischen  
15 Trennungsstufe, die einen Filter, Dekanter, eine Zentrifuge oder dergleichen aufweisen kann, werden unlösliche Bestandteile, Schwergut und dergleichen abgetrennt.

Dann wird die Lösung wie bei der Ausführungsform der Figur 5 in eine erste Fällstufe geführt, und bei einer Fälltemperatur von etwa 60-70°C werden Polypropylen und HDPE gemeinsam unter scheren ausgefällt, so daß nur das LDPE in der Lösung gelöst bleibt.  
20 Dadurch entsteht eine LDPE-Lösung mit PP-/HDPE-Faser darin, die mittels einer Fest-Flüssig-Trennung getrennt werden können.

Die Restlösung, die als Hauptbestandteil nur noch gelöstes LDPE enthält, kann auf herkömmliche Weise weiterverarbeitet werden, um das LDPE daraus zu gewinnen, insbesondere durch Entgasung oder Schwerkristallisation, wie in den Figuren 5 oder 6  
25 gezeigt.

Die PP- und HDPE-Fasern werden anschließend ebenfalls wie beispielsweise in den Figuren 5 oder 6 beschrieben getrennt, d.h. beispielsweise durch eine Flüssig-Flüssig-Trennung gemäß der deutschen Patentanmeldung 198 06 355.5 oder durch Scherkristallisation, wie oben beschrieben.

30 Die übrigen Schritte der Entgasung, Lösungsmittelaufarbeitung, Abtrennung von Waxes, Lösungsmitteln, Additive etc. können wie oben beschrieben durchgeführt werden.

Die Ausführungsform der Figur 7 hat, wie bereits erläutert, den Vorteil, daß unter allen bisher bekannten Prozeßbedingungen die Gelbildung durch höhere Scherraten verhindert werden kann, wobei dann die gemeinsam ausgefallten Bestandteile PP und HDPE vorzugsweise

- 5 durch Flüssig-Flüssig-Trennung voneinander getrennt werden. Hierzu werden die Fasern bei etwa 140°C erneut gelöst und anschließend bei etwa 170-200°C in einer Zentrifuge getrennt.

Das beschriebene Verfahren arbeitet zuverlässig und ergibt Polymerblends hoher Reinheit.

Fig. 1 zeigt einen Fällungskessel, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

- 10 Fig. 1 zeigt den Fällkessel 100 mit einer Rührereinrichtung 102, die in einer Ausführungsform aus einem MIG-Rührer besteht, einer Zuführleitung 104 für Lösungsmittel und einem Scherkopf 106, der über eine Antriebswelle 108 und einen Motor 110 angetrieben wird. In dem Fällkessel 100 befindet sich eine Suspension oder Lösung 112 aus Lösungsmittel, Polymeren, gelösten Wachsen und Polymerbruchstücken sowie Reststoffen. Die Lösung wird  
15 über einen ersten Wärmetauscher 114 zugeführt, der einen Zu- und einen Ablauf für das Kühlmedium aufweist. Ein zweiter Wärmetauscher 116 dient zur Einstellung einer vorgegebenen, konstanten Temperatur im Fällkessel 100. Dieser zweite Wärmetauscher 116 ist vorzugsweise ein Brückenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung und Anschluß an ein Vakuumsystem sein.
- 20 Die Arbeitsweise des in Fig. 1 gezeigten Fällkessels ist im folgenden beispielhaft für die Trennung von PP aus einer polypropylenreichen Lösung mit Testbenzin als Lösungsmittel beschrieben. Dieselbe Anordnung kann jedoch selbstverständlich bei geeigneter Wahl der Parameter, insbesondere der Temperatur und der Schergeschwindigkeit, für die Trennung jedes Polymertyps mit jedem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden.
- 25 Im vorliegenden Beispiel wird eine polypropylenreiche Lösung, die eine Temperatur größer gleich 170°C aufweist, mit Testbenzin als Lösungsmittel, über den ersten Wärmetauscher 114 geführt und in einer ersten Verfahrensstufe auf eine Temperatur abgekühlt, die etwas oberhalb der ersten Fälltemperatur liegt, als z.B. auf etwa 130°C, so daß kein Kunststoffpolymer ausfällt und den Wärmetauscher 114 verstopft. Die auf diese Temperatur abgekühlte Lösung  
30 wird über das Rohr 104 unter den Flüssigkeitspegel der Suspension 112 gefördert. Das Rohr 104 mündet in einer Ausführungsform offen im unteren Bereich des Kessels, in einer anderen Ausführungsvariante bei dem Scherkopf 106, wobei zwei verschiedene Ausführungsformen des Scherkopfes in den Fig. 2 und 3 dargestellt sind.

- In beiden Figuren erkennt man, daß das Rohr 104 an einem Scherspalt 120 bzw. 122 des  
35 Scherkopfes 106' bzw. 106'' mündet. Dieser Scherspalt 120 bzw. 122 kann konisch oder

5 flach abgebildet sein, wie man in den Fig. 2 und 3 sieht. Der Scherkopf 106, 106', 106'' kann sowohl eine glatte als auch eine strukturierte Oberfläche aufweisen; wobei sich als Oberflächenstruktur eine schneckenstegartige Ausbildung anbietet, um das gefällte Polymerpulver sicher aus dem Spalt 120, 122 herauszutransportieren.

Die auf etwa 130°C vorgekühlte Lösung kühlt bei diesem zweistufigen Verfahren beim Austritt aus dem Rohr 104 und Eintritt in den Fällkessel 105 schlagartig auf die eingestellte Fälltemperatur ab, die für die Fällungskristallisation der polypropylenreichen Lösung mit dem Lösungsmittel Testbenzin zwischen etwa 78°C und 86°C liegt.

Die mit der Lösung in den Fällkessel 100 eingetragene zusätzliche Wärme wird mittels Brüdenverdampfung über den zweiten Wärmetauscher 116 aus dem System abgeführt, wodurch sichergestellt wird, daß in dem Fällkessel 100 stets die vorgegebene konstante Temperatur für die Fällkristallisation des gewünschten Polymertyps mit ausreichender Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$  auch im großtechnischen Maßstab eingehalten wird. Diese Genauigkeit wird dabei dadurch erreicht, daß zur Temperaturregelung als Führungsgröße der Kesseldruck verwendet wird, der in diesem System im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Flüssigkeitstemperatur steht. Bei Temperaturen, die unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Normaldruck liegen, wird deshalb zur Siedekühlung der entsprechende Unterdruck mit Hilfe von Vakuumpumpen erzeugt.

Wenn in dem Zuführrohr 104 ein ausreichend großer Überdruck im Verhältnis zu dem Druck der Suspension in dem Fällkessel 100 erzeugt werden kann, kann die erfindungsgemäße Scherung auch durch eine entsprechend gestaltete Düse (nicht gezeigt) am Ende des Rohres 104 erzeugt werden, so daß die Lösung beim Eintritt in den Fällkessel 100 die gewünschte Schergeschwindigkeit besitzt. Der in der Zeichnung dargestellte Scherkopf 106 kann dann we. gelassen werden.

In Fig. 1 ist noch ein Suspensionsablauf 118 dargestellt, über den die Suspension mit dem ausgefällten Polymertyp für die Fest-Flüssig-Trennung abgezogen werden kann.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform des Fällkessels zur Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei entsprechende Komponenten mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet sind. Grundsätzlich ist der Fällkessel ähnlich wie in Fig. 1 aufgebaut, wobei der Lösungszuführung über das Rohr 104 noch eine Mischdüse 130 und eine Fest-Flüssig-Trennstufe 132 vorgeschaltet sind. Bei dieser Ausführungsvariante wird ein



17

- 5 Teil der Suspension in dem Fällkessel 100 über eine Naßmühle 134 und eine Pumpe 136 der Mischdüse 130 zugeführt und mit einer etwa gleich großen Menge, der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung durchmischt. Der Vorteil dieser weiteren Ausführungsform wird anhand des folgenden Beispiels deutlich werden.
- 10 Im Wärmetauscher 114 wird eine polypropylenreiche Lösung zugeführt, die dort auf beispielsweise 114°C abgekühlt und an die Mischdüse 130 weitergeleitet wird. Eine gleich große Suspensionsmenge aus dem Fällkessel 100, die eine Temperatur von etwa 78°C hat, wird ebenfalls zur Mischdüse 130 geführt, so daß sich in der Mischdüse eine Mischtemperatur von ca. 96°C einstellt. Als Lösungsmittel wird Testbenzin verwendet. Da, wie oben erläutert,
- 15 bei Verwendung von Testbenzin als Lösungsmittel HDPE im Temperaturbereich von 95 bis 100°C ausfällt und die Mischdüse 130 (die auch als Dispergator ausgebildet sein kann) eine Scherwirkung erzeugt, fällt das restliche HDPE in der PP-reichen Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung aus und kann über die Fest-Flüssig-Trennstufe 132 aus der PP-reichen Lösung herausgetrennt werden, bevor diese zur Fällung in den Fällkessel 100 dosiert wird.
- 20 Diese Maßnahme hat mehrere Vorteile. Zunächst kann der Temperaturunterschied zwischen der Suspension in dem Fällkessel 100 und der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung ausgenutzt werden, um in einer Vorstufe, nämlich in der Mischdüse 130, Rest-HDPE aus der Lösung zu trennen, und zusätzlich erleichtert die dabei entstehende nochmalige Vor-
- 25 Kühlung der Lösung, bevor diese in den Fällkessel 100 gelangt, das Konstanthalten der Temperatur in dem Fällkessel 100, weil weniger große Temperaturunterschiede ausgeglichen werden müssen.

In dem Fällkessel 100 selbst wird über den zweiten Wärmetauscher 116 mittels Brüdenverdampfung die Temperatur dann leicht bis auf eine Genauigkeit von  $\pm 2^\circ\text{C}$  konstant auf der unteren Fälltemperatur von 78°C für PP gehalten. Die Überschußwärme kann über das

30 Kondensatorkühlwasser abgekühlt werden.

Bei dem in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel kann im Fällkessel 100 die gewünschte Scherung mit Hilfe von MIG-Rührerarmen 138 eingestellt werden. Die in dem Fällkessel 100 erzeugte Suspension wird entweder über die Naßmühle 134 und die Pumpe 136 zur Mischdüse 130 zurückgeführt, oder über den Suspensionsablauf 140 einer Fest-Flüssig-

35 Trennstufe zugeführt werden.

- 5 Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und den Figuren offenbarten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in den verschiedenen Ausgestaltungen von Bedeutung sein.

Ansprüche

1. Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen, mit einer polyolefinen Kunststofffraktion oder einer Kunststoffmischung als Ausgangsstoff, bei dem der Ausgangsstoff mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht und die Temperatur des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt wird, daß sich eine Lösung mit wenigstens einem gelösten Polymertyp bildet, dadurch gekennzeichnet, daß der gelöste Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird, um den Polymertyp von anderen Bestandteilen der Lösung zu trennen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung über wenigstens eine Fällungsstufe geführt wird, die mehrere Abkühlstufen umfaßt, wobei die Lösung in einer ersten Abkühlstufe auf eine Transporttemperatur abgekühlt wird, bei der kein Polymer ausfällt, und in einer nachgeschalteten Abkühlstufe unter Schereinwirkung auf eine Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der die Lösung in den Polymertyp und das Lösungsmittel mit darin enthaltenen Reststoffen zerlegt wird.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur und das Verhältnis des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt werden, daß in der Lösung mehrere Polymertypen gelöst werden.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens 2 flüssige Phasen bilden, die jeweils wenigstens einen Polymertyp in erhöhter Konzentration enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Phasen getrennt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus wenigstens einer der beiden getrennten Phasen der Polymertyp, der darin in erhöhter Konzentration enthalten ist, unter Scherung ausgefällt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens eine obere und eine untere flüssige Phase bilden, wobei die obere Phase eine erhöhte

- 5 Polypropylenkonzentration und die untere Phase eine erhöhte Polyethylenkonzentration aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung und Trennung der wenigstens zwei flüssigen Phasen erfolgt, bevor oder nachdem wenigstens ein Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung über mehrere Fällstufen geführt wird, die jeweils eine Fälltemperatur haben, bei der jeweils einer der Polymertypen ausfällt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Fällstufen der Anzahl der gelösten Polymertypen entspricht.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in einer ersten Fällstufe auf eine erste Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der im wesentlichen nur ein erster Polymertyp ausfällt, dieser erste Polymertyp aus der Lösung getrennt wird, und die verbleibende Lösung in einer zweiten und gegebenenfalls in einer dritten Fällstufe auf eine zweite bzw. eine dritten niedrigere
- 20 Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der wenigstens ein zweiter bzw. ein dritter Polymertyp ausfällt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymertyp im wesentlichen HDPE, der zweite Polymertyp im wesentlichen PP und der dritte Polymertyp im wesentlichen LDPE ist.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Polymertyp im wesentlichen PP, der zweite Polymertyp im wesentlichen HDPE und der dritte Polymertyp im wesentlichen LDPE ist.
14. Verfahren nach Ansprüchen 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Ausfällen jeweils eines Polymertyps, eine Fest - Flüssigtrennung der dabei
- 30 entstehenden Suspension durchgeführt wird und die Restlösung der nächsten Fällstufe zugeordnet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung in einer Zentrifuge so eingestellt wird, daß sich eine obere und eine untere flüssige Phase bilden, die derart getrennt werden können.

- 5 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die polypropylenreiche Phase einer ersten Fällstufe zugeführt wird und bei einer ersten Fälltemperatur das PP unter Scherung ausgefällt wird; die polyethylenreiche Phase einer zweiten Fällstufe zugeführt wird und bei einer zweiten Fälltemperatur das HDPE unter Scherung ausgefällt wird, das HDPE aus der Lösung isoliert wird, und  
10 anschließend in einer dritten Fällstufe das LDPE bei einer dritten Fälltemperatur, die niedriger ist als die zweite Fälltemperatur, unter Scherung ausgefällt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das gelöste Polypropylen und HDPE bei einer Fälltemperatur unter Scherung aus der Lösung ausgefällt werden.
- 15 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fest/Flüssig-Trennung der dabei entstehenden Suspension zur Trennung des PP und des HDPE aus der Lösung durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß LDPE aus der Restlösung, insbesondere durch Scherung oder Lösungsmittel-Verdampfung,  
20 gewonnen wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17-19, dadurch gekennzeichnet, daß das PP und das HDPE erneut gelöst und getrennt werden.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 – 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymertypen in den flüssigen Phasen unter Ausnutzung einer Mischungslücke in  
25 einer Trennflasche einer Zentrifuge oder einem Koaleszenzabscheider getrennt werden.
22. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung vor der Scherfällung in einer Fest-Flüssig-Trennstufe weitgehend von Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen,  
30 ungelösten Kunststoffen, Schwergut und der gleichen gereinigt wird.
23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Polymertypen, die aus der Lösung gefällt wurden, als Polymerblend mittels Fest-Flüssig-Trennung in wenigstens einer Waschstufe nachgereinigt werden.

- 5 24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Polymertypen mittels nachgeschalteter Entgasungssextrusion zurückgewonnen werden.
25. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Lösung gelöste niedermolekulare  
10 Polymerbruchstücke und Wachse mittels Destillation der Lösung zurückgewonnen werden.
26. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung von unlöslichen Stoffen mechanisch gereinigt wird.
- 15 27. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Fremdpolymeren verunreinigtes Polymerblend in frischem Lösungsmittel gelöst und bei der Fälltemperatur unter Scherung gefällt wird.
28. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer Nachreinigung die einzelnen Polymerblends  
20 nochmals gelöst und durch herkömmliche Fällung mit einem organischen Fällmittel als Pulver mit einem gewünschten Kornspektrum eingestellt werden.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches Lösungsmittel verwendet wird.
30. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Testbenzin, Hexan, Dekalin oder Xylol verwendet wird.
31. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösetemperatur für das Lösungsmittel-Kunststoffgemisch größer als 100°C ist, insbesondere bei etwa 120°C-180°C liegt.
- 30 32. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Fälltemperatur zwischen 5-130°C, eine zweite, niedrigere Fälltemperatur im Bereich 70-105°C und eine dritte Fälltemperatur zwischen 50 und 80°C liegt, wobei die Fällstufen so eingestellt werden, daß der

- 5 Abstand zwischen den jeweiligen Fälltemperaturbereichen mindestens 2°C beträgt, bevorzugt 5°C.
33. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Scherspalt einer Fäll-Schereinrichtung, die in einem Fällkessel angeordnet ist, geleitet wird.
- 10 34. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Fällkessel mit einer MIG-Rührvorrichtung eingeleitet wird, welche Rührerarme mit einem ausreichenden Schergefälle aufweist, um ein faseriges Produkt zu erzeugen.
- 15 35. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Scherfällung eine ausreichende, abgekühlte Lösungs- oder Suspensionsmenge aus einem Fällkessel in eine externe Schervorrichtung mit diskontinuierlich oder kontinuierlich verstellbarem Scherspalt und verstellbarer Umfangsgeschwindigkeit geführt wird.
- 20 36. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff eine Mischung oder Kombination oder ein Verbund von gebrauchten Kunststoffen mit anderen Kunststoffen verwendet wird.
37. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgangsstoff zunächst mit einem Vor-Lösungsmittel in Verbindung gebracht, bei einer erhöhten Temperatur und Umgebungsdruck gelöst und von unlöslichen Bestandteilen gereinigt wird, und daß anschließend das
- 25 Lösungsmittel ausgetauscht wird.
38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß der gelöste Ausgangsstoff durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren gereinigt wird.
39. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Scherfällen in Polymeren lösliche oder mit diesen gut mischbare Zuschlagstoffe in die Lösung zugegeben werden.
- 30 40. Produkt, das aus einem Polymertyp hergestellt ist, der mit dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche gewonnen wurde.

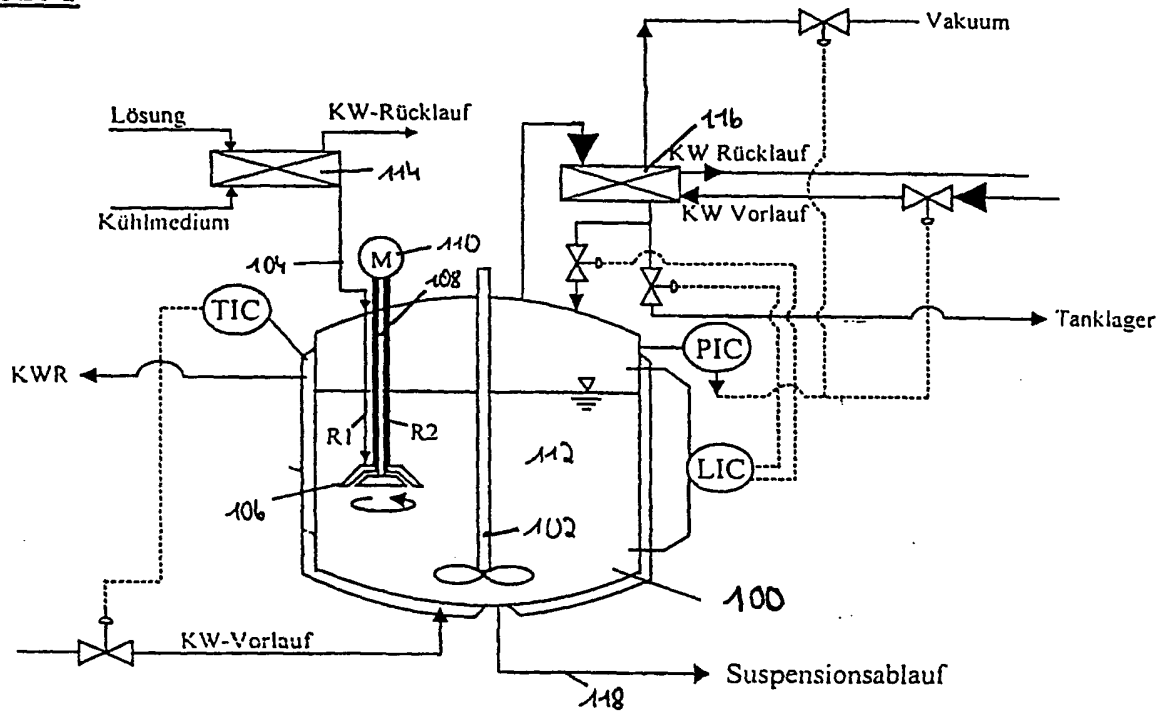
- 5 41. Produkt nach Anspruch 40, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß der Polymertyp eine Reinheit  $\geq 90\%$ , vorzugsweise  $>95\%$  aufweist und die in diesem Polymertyp nicht oder schlecht löslichen Fremdpolymere einen Gehalt von weniger als  $3\%$ , vorzugsweise weniger als  $1\%$  aufweisen.
- 10 42. Polypropylen-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 gewonnen wurde, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß es mehr als  $90$  Gew.-% PP, vorzugsweise mehr als  $95$  Gew.-% PP, weniger als  $0,5\%$  PET und PS, vorzugsweise einem nicht nachweisbaren PET- bzw. PS-Gehalt,  $10$  Gew.-% PE, vorzugsweise weniger als  $5$  Gew.-% PE, wovon der größere Anteil LDPE ist, aufweist.
- 15 43. Polypropylen-Blend nach Anspruch 42, g e k e n n z e i c h n e t durch die folgenden mechanischen Eigenschaften:
- Streckspannung  $\geq 30$  Mpa;
  - Streckdehnung  $\geq 8\%$ ;
  - E-Modul  $\geq 1000$ , vorzugsweise ca.  $1400$  MPa; und
  - Schlagzähligkeit nach Charpy  $\geq 4$  Mpa.
- 20 44. PE-Blend bestehend aus LDPE und HDPE, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch eine Zusammensetzung aus mindestens  $97$  Gew.-% PE, davon mindestens  $10$  Gew.-% HDPE und mindestens  $10$  Gew.-% LDPE aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland, maximal  $3$  Gew.-% PP und etwa  $0$  Gew.-% PS und PET.
- 25 45. HDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch einen HDPE-Gehalt  $\geq 95$  Gew.-% und einen PP-Gehalt  $\leq 3$  Gew.-%, einen LDPE-Gehalt  $\geq 5$  Gew.-% und einen PET- sowie einen PS-Gehalt von etwa  $0$  Gew.-%.
- 30 46. LDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-39 aus Mischkunststoffen des Dualen Systems hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t durch einen LDPE-Gehalt  $\geq 95$  Gew.-%, einen PP-Gehalt  $\leq 3$  Gew.-%, einen HDPE-Gehalt  $\geq 5$  Gew.-% und einen PET sowie einen PS-Gehalt von etwa  $0$  Gew.-%.



- 5 47. LDPE-, HDPE- oder PP-Blend nach einem der Ansprüche 42-46,  
g e k e n n z e i c h n e t durch maximal 5 Gew.-% der entsprechenden  
Nebenvpolyolefin-Komponenten sowie eine zudosierte und ausgefällte vierte  
Polymerkomponente mit maximal 20 Gew.-%.



Abb. 1



**Abb. 2**

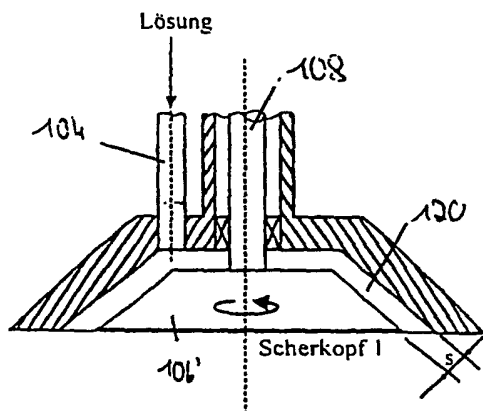
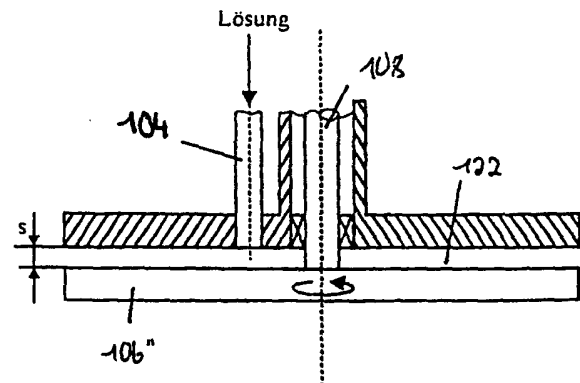
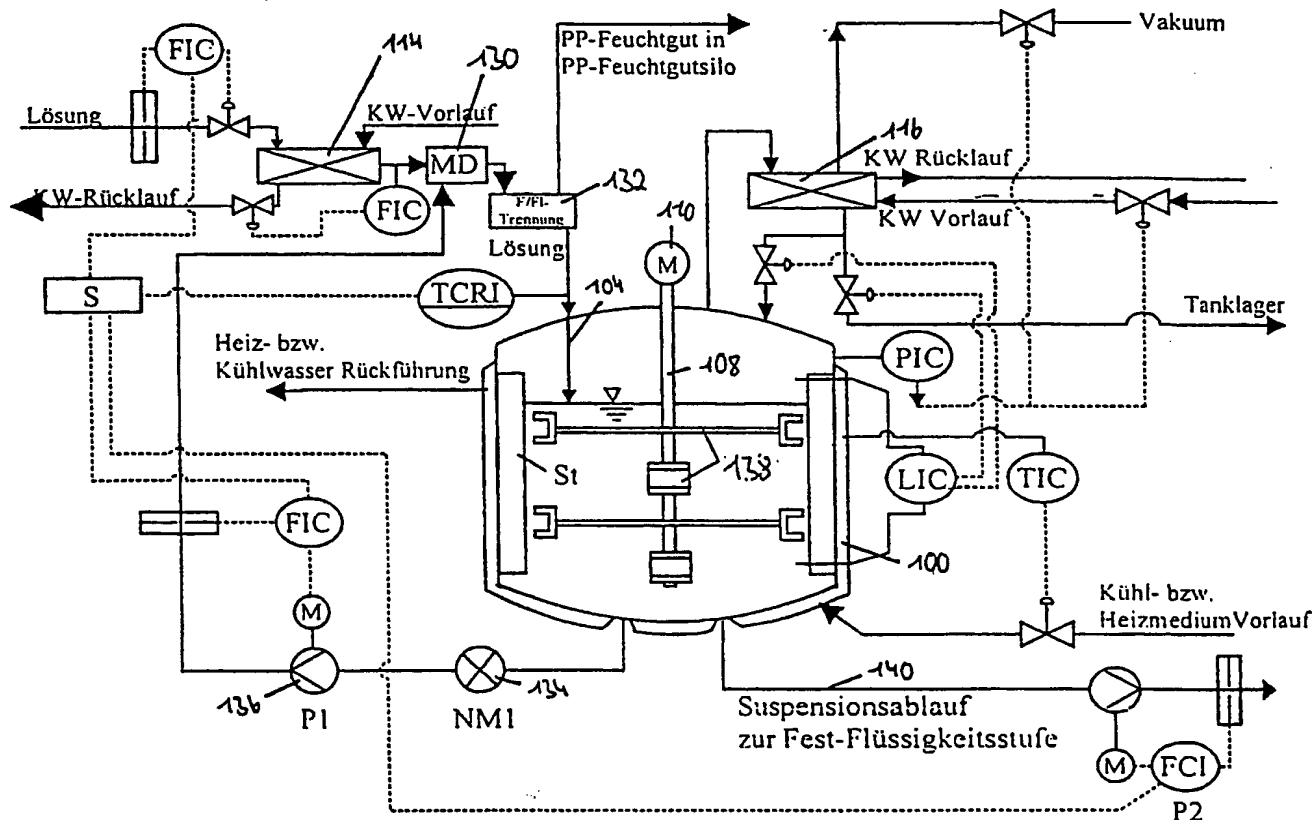


Abb. 3



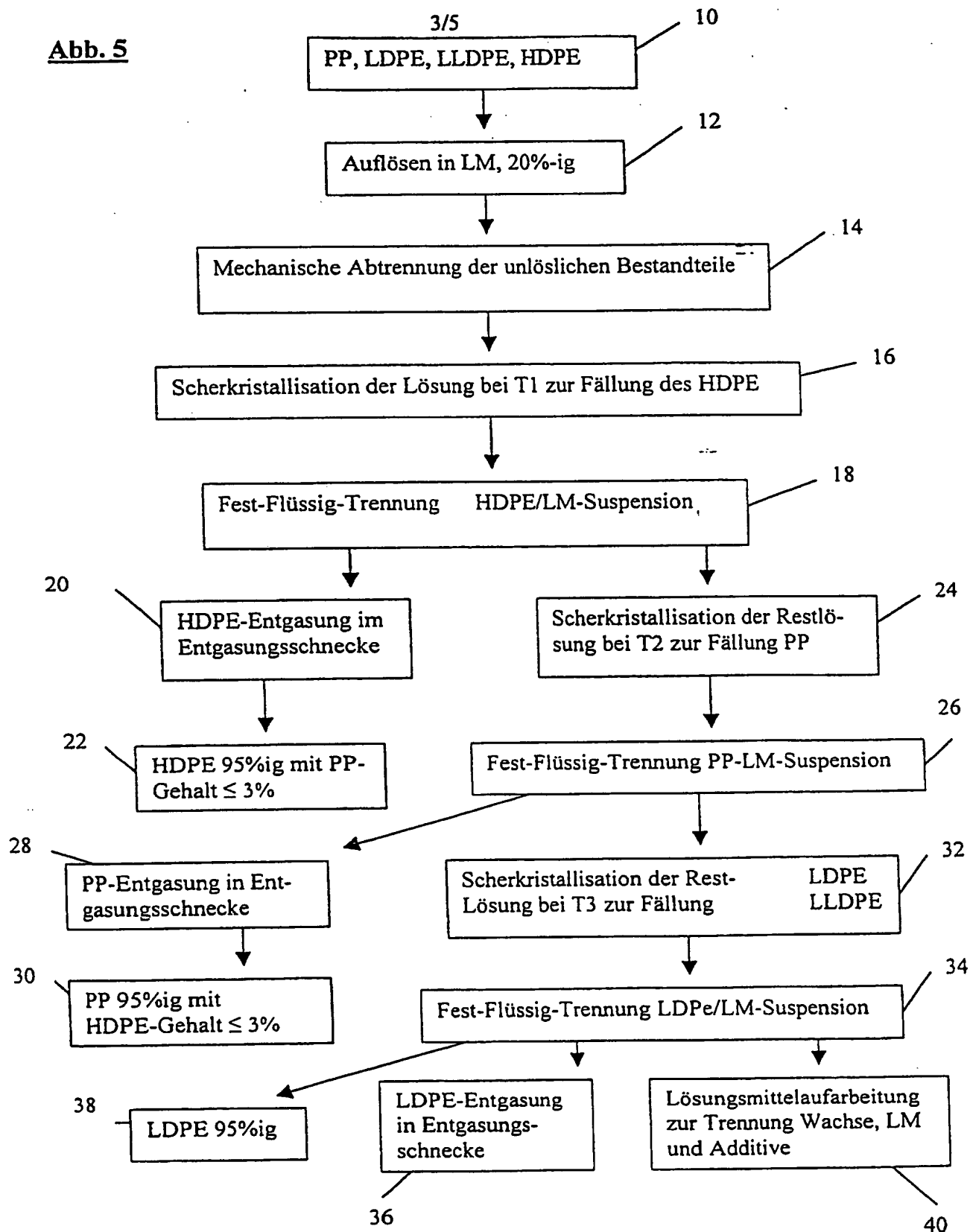


**Abb. 4**



- |     |   |  |
|-----|---|--|
| MD  | = | Mischdüse für Suspensionspumpmenge mit vorgekühlter Lösung zur Scherkristallisation        |
| 11b | = | Brüdenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung mit Anschluß an Vakuumsystem |
| M   | = | Rührerantrieb  |
| MIG | = | Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer   |
| St  | = | Strömungsbrecher   |
| S   | = | Steuereinheit  |
| NM1 | = | Näßmühlen bzw. Dispergatoren   |
| P1  | = | Pumpe  |
| P2  | = | Drehzahlgeregelte Suspensionspumpe   |



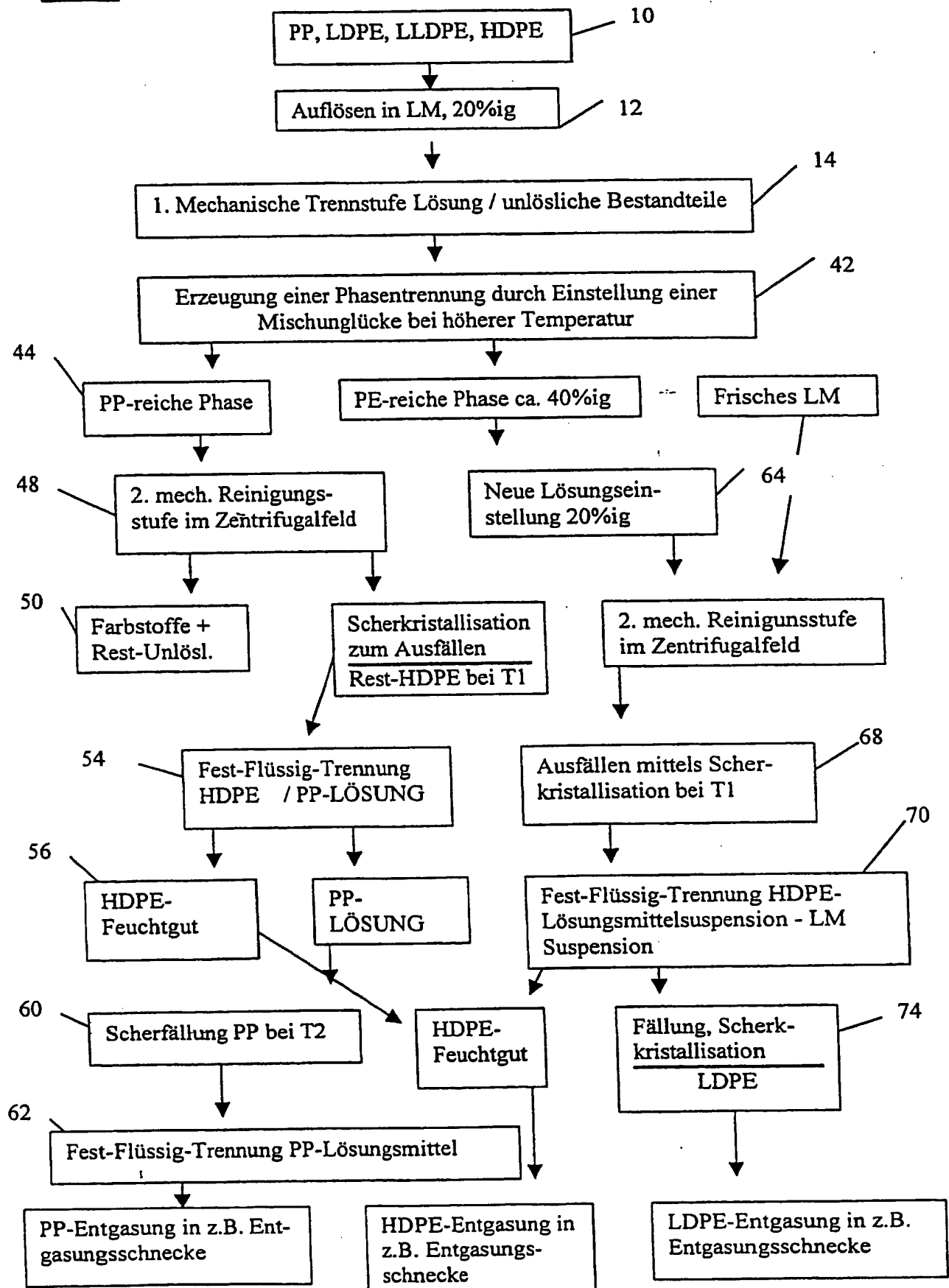
**Abb. 5**





**Abb. 6**

4/5





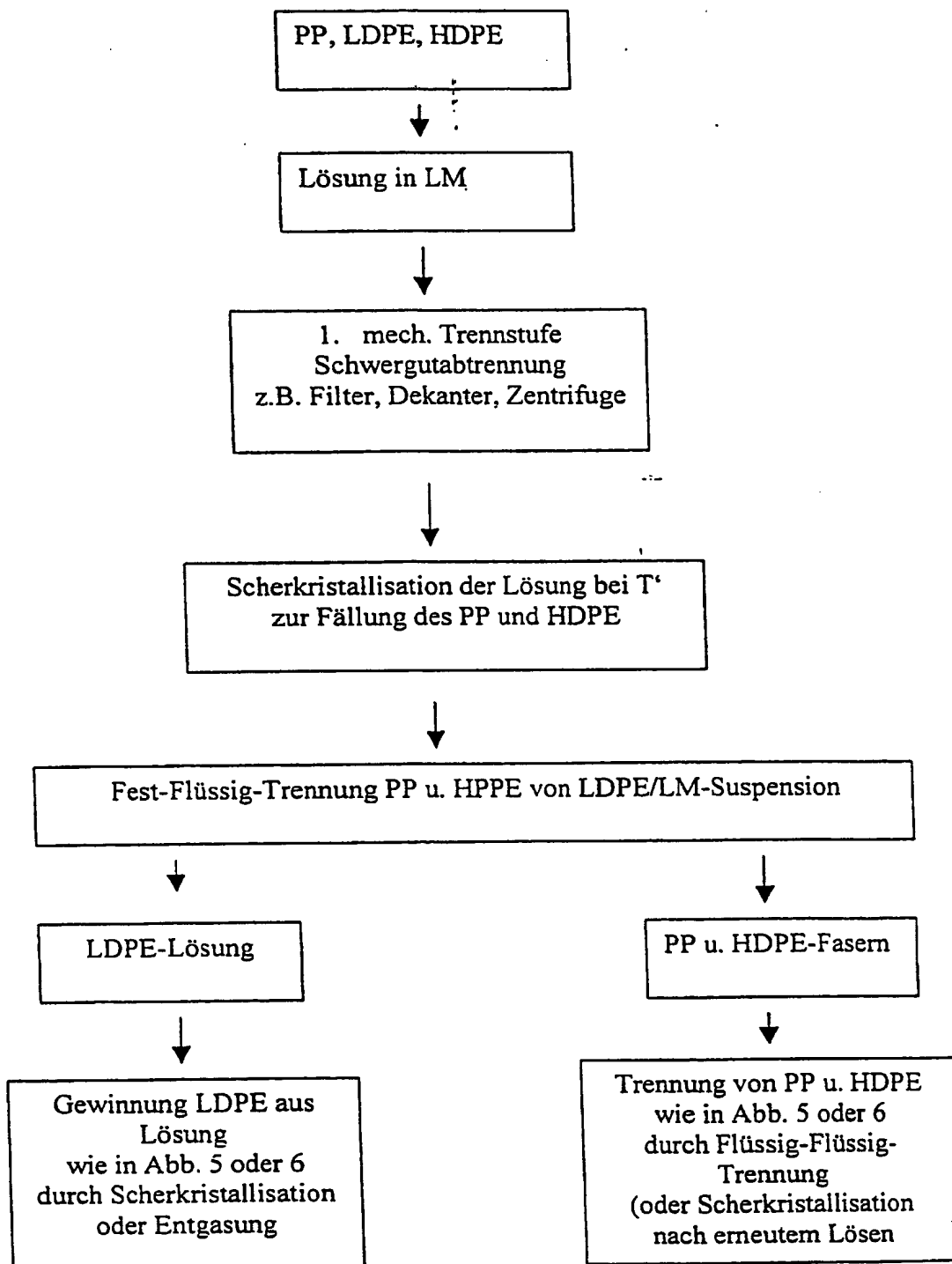


Abb. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 00/05523

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J11/08 C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 16 562 A (BASF AG) 28 October 1976 (1976-10-28) claims 1-5 examples 1-9	1-39
A	DE 25 36 780 A (BASF AG) 3 March 1977 (1977-03-03) claims 1-4; examples 1-5	1-39
X	US 5 198 471 A (LYNCH JERRY C ET AL) 30 March 1993 (1993-03-30) cited in the application the whole document	40-47



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

26/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ehrenreich, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2516562 A	28-10-1976	FR 2307894 A GB 1529245 A JP 51136915 A NL 7603980 A US 4104341 A	12-11-1976 18-10-1978 26-11-1976 19-10-1976 01-08-1978
DE 2536780 A	03-03-1977	BE 845284 A FR 2321557 A GB 1549322 A IT 1117157 B JP 52025874 A	18-02-1977 18-03-1977 01-08-1979 17-02-1986 26-02-1977
US 5198471 A	30-03-1993	AU 6420490 A BR 9007650 A CA 2065046 A DE 69026829 D DE 69026829 T EP 0491836 A EP 0664314 A JP 2968998 B JP 5500186 T WO 9103515 A US 5278282 A	08-04-1991 18-08-1992 12-03-1991 05-06-1996 21-11-1996 01-07-1992 26-07-1995 02-11-1999 21-01-1993 21-03-1991 11-01-1994

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Ir. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05523

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J11/08 C08L23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 16 562 A (BASF AG) 28. Oktober 1976 (1976-10-28) Ansprüche 1-5 Beispiele 1-9	1-39
A	DE 25 36 780 A (BASF AG) 3. März 1977 (1977-03-03) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-5	1-39
X	US 5 198 471 A (LYNCH JERRY C ET AL) 30. März 1993 (1993-03-30) in der Anmeldung erwähnt Gesamtes Dokument	40-47



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ehrenreich, W

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05523

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2516562 A	28-10-1976	FR 2307894 A GB 1529245 A JP 51136915 A NL 7603980 A US 4104341 A	12-11-1976 18-10-1978 26-11-1976 19-10-1976 01-08-1978
DE 2536780 A	03-03-1977	BE 845284 A FR 2321557 A GB 1549322 A IT 1117157 B JP 52025874 A	18-02-1977 18-03-1977 01-08-1979 17-02-1986 26-02-1977
US 5198471 A	30-03-1993	AU 6420490 A BR 9007650 A CA 2065046 A DE 69026829 D DE 69026829 T EP 0491836 A EP 0664314 A JP 2968998 B JP 5500186 T WO 9103515 A US 5278282 A	08-04-1991 18-08-1992 12-03-1991 05-06-1996 21-11-1996 01-07-1992 26-07-1995 02-11-1999 21-01-1993 21-03-1991 11-01-1994